



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

이산화 타이타늄의 광촉매 특성을
이용한 폴리비닐 알코올 기반의
고성능 나노 섬유 필터의 특성

Preparation and characteristics of high efficient
nanofiber filters based on poly(vinyl alcohol)
applying photocatalytic properties of titanium
dioxide

2019년 8월

서울대학교 대학원
바이오시스템 · 소재학부
바이오소재공학전공

여 지 현

초 록

본 연구에서는 폴리비닐 알코올과 이산화 타이타늄을 이용하여 광촉매 분해가 가능한 나노 섬유 필터를 제조하였다. 수용성 고분자이며 전기 방사로 손쉽게 나노 섬유를 제작할 수 있는 폴리비닐 알코올을 필터의 주 구성성분으로 선택하였다. 또한, 광촉매 중에서 가장 광촉매 활성이 뛰어난 것으로 알려진 이산화 타이타늄 아나타제 성상의 나노파우더를 사용하였다. 이산화 타이타늄을 필터에 첨가하기 전에 폴리비닐 알코올만으로 먼저 필터의 제조 조건을 결정하였다. 폴리비닐 알코올은 나노 섬유로 제작 후에도 물에 녹는다는 단점을 극복하기 위해 열처리를 하였고, 물에 침지 시켜 불용성 확인을 하였고, XRD와 FT-IR을 통해 구조적인 특징의 변화를 확인하였다. 이후 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 복합 나노 섬유 필터를 제작하였고, 여과 효율 99.76 %, 압력 손실 110.05 mmH₂O의 고성능 필터를 제작하였다. 폴리비닐 알코올만으로 제작된 필터의 경우 여과 효율 81.59 %, 압력 손실 144.25 mmH₂O의 수치보다 더 향상된 것으로, 이산화 타이타늄의 첨가가 전기 방사 용액의 점도를 감소시켜, 나노 섬유의 직경은 감소함에 따라 비표면적이 증가하기 때문에 필터의 성능을 향상시킬 수 있는 것을 확인하였다. 광촉매 분해 거동을 확인하기 위해 UV-A를 3일, 6일, 9일 간 조사하였다. 이산화 타이타늄이 첨가되지 않은 필터는 9일 간 조사 뒤에도 질량 손실이 없음을 확인하였으며, 최대 72.11 ± 4.44 %만큼 분해가 된 것을 확인하였다. FE-SEM으로 필터가 분해됨에 따라 섬유 형태가 붕괴된 것과 FT-IR 분석을 통해 필터의 분해를 확인하였다. 고성능 필터 효율과

뛰어난 광촉매 분해능 결과를 확인함에 따라, 사용 후 폐기를 할 때 UV
에 의한 분해가 가능한 필터로 활용 가능성이 있음을 확인하였다.

주요어 : 폴리비닐 알코올, 이산화 타이타늄, 전기방사, 나노 섬유 필터,
광촉매

학 번 : 2017-28060

목 차

초 록.....	i
목 차.....	iii
List of Tables.....	vii
List of Figures	viii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌 연구.....	3
2.1 나노 섬유 필터	3
2.1.1 나노 섬유 필터의 정의.....	3
2.1.2 나노 섬유 필터의 공기 여과 원리 및 연구 동향.....	6
2.2 폴리비닐 알코올	10
2.2.1 폴리비닐 알코올의 특성	10
2.2.2 폴리비닐 알코올 나노 섬유의 응용	10
2.3 이산화 타이타늄 기반의 광촉매.....	11
2.3.1 광촉매 반응의 원리.....	11
2.3.2 이산화 타이타늄의 특성	14

2.3.3 이산화 타이타늄의 응용	14
2.4 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄의 응용	17
제 3 장 재료 및 방법	19
3.1 재료	19
3.2 폴리비닐 알코올 필터 제조 및 특성 분석	19
3.2.1 폴리비닐 알코올 필터 제조	19
3.2.1.1 폴리비닐 알코올 전기 방사	19
3.2.1.2 폴리비닐 알코올 필터 열처리	20
3.2.2 폴리비닐 알코올 필터의 특성 분석	20
3.2.2.1 시험 분석법	20
3.2.2.2 불용성 확인	21
3.2.2.3 여과 효율 분석	21
3.3 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터 제조 및 특성 분석	22
3.3.1 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터 제조	22
3.3.1.1 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 전기 방사	22
3.3.1.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 필터 열처리	22
3.3.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 특성 분석	24

3.3.2.1 시험 분석법	24
3.3.2.2 여과 효율 분석	24
3.3.3 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 광촉매 분해 거동 분석	26
3.3.3.1 자외선 조사	26
3.3.3.2 시험 분석법	26
3.3.3.3 질량 손실 측정	27
제 4 장 결과 및 고찰.....	28
4.1 폴리비닐 알코올 필터 제조 및 특성 분석	28
4.1.1 형태학적 특성	28
4.1.2 불용성 확인.....	30
4.1.3 결정구조 분석	30
4.1.4 FT-IR 분석	35
4.1.5 여과 효율	38
4.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 특성 분석 ...	40
4.2.1 형태학적 특성	40
4.2.2 전기 방사 용액의 점도 분석	40
4.2.3 결정구조 분석	43
4.2.4 여과 효율	45

4.3. 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 광촉매 분해 거동 분석.....	48
4.3.1 질량 손실률.....	48
4.3.2 형태학적 특성	51
4.3.3 FT-IR 분석.....	56
제 5 장 결 론	58
참고 문헌	60

List of Tables

Table 1. Electrospun synthetic polymers for air filtration.....	9
Table 2. Sample ID of PVA/TiO ₂ filters with various TiO ₂ mass	25
Table 3. Weight loss of PVA filter after heat treatment by time	32
Table 4. Weight loss of PVA/TiO ₂ filters under UV irradiation by irradiation time.....	49

List of Figures

Figure 1. Scheme of the electrospinning system	5
Figure 2. Mechanism of particle capture by fiber.....	8
Figure 3. Principle of photocatalysis of metal oxide nanoparticle	13
Figure 4. The structure of TiO_2 , (a) rutile (b) anatase and (c) brookite	15
Figure 5. Application of TiO_2 photocatalysis.....	16
Figure 6. Schematic image of preparation of PVA/ TiO_2 filter	23
Figure 7. FE–SEM images of PVA electrospun nanofibers with various PVA concentration.....	29
Figure 9. Appearance of PVA filter before and after heat treatment.....	33
Figure 10. XRD pattern of PVA filter without heat treatment and PVA filter with heat treatment.....	34
Figure 8. Keto–enol tautomerisation of PVA nanofibers.....	36
Figure 11. FT–IR spectra of PVA filter before/after heat treatment.....	37
Figure 12. Filtration efficiency of PVA filters with various electrospinning time	39
Figure 13. (a) FE–SEM images of PVA/ TiO_2 filters and	41
Figure 14. Shear viscosity of electrospinning solutions of P6	

and P6T10.....	42
Figure 15. XRD pattern of P6 and P6T10.....	44
Figure 16. Filtration efficiency of PVA/TiO ₂ filters	46
Figure 17. FE–SEM image of P6T10 after filtration test.....	47
Figure 18. Weight loss of PVA/TiO ₂ filters under UV irradiation by irradiation time.....	50
Figure 19. Appearance of filters after UV irradiation by time (a) P6 and (b) P6T10.....	52
Figure 20. FE–SEM images of P6 and P6T2.5 by UV irradiation time	53
Figure 21. FE–SEM images of P6T5 and P6T7.5 by UV irradiation time.....	54
Figure 22. FE–SEM images of P6T10 by UV irradiation time....	55
Figure 23. FT–IR spectra of PVA/TiO ₂ filters under UV irradiation (a) P6 (b) P6T2.5 (c) P6T5 (d) P6T7.5 (e) P6T10.....	57

제 1 장 서 론

최근, 미세 먼지는 전세계적으로 문제가 되고 있다. 미세 먼지는 입자의 지름에 따라 $PM_{2.5}$ (지름 $2.5\ \mu m$ 이하)와 PM_{10} (지름 $10\ \mu m$)으로 분류되며, 미세 먼지의 입자 구성은 자동차 배출 물질, 꽃가루, 박테리아 등 다양한 오염 물질이 포함되어 있다[1]. 기존의 필터는 사용 후 폐기가 되는데, 매립이나 소각의 형태로 폐기가 되어 또 다른 환경오염을 야기할 수 있다는 문제가 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 필터를 재사용 할 수 있는 연구나 바이오 폴리머로 필터 여재를 제작하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 재사용이 가능한 필터의 종류로는 포집된 오염 물질을 물로 씻어낼 수 있는 필터, 고온에서 오염 물질을 태워서 제거하는 필터, 용매를 이용하여 미세 먼지를 클리닝을 하는 필터 등 다양한 연구가 진행되고 있다[2-5]. 실크, 키토산, 케라틴 등의 다양한 바이오 폴리머도 단독, 혹은 합성 고분자와 혼합하여 필터를 제작하는 연구에 응용되고 있다[6-9]. 하지만, 재사용 할 수 있는 필터도 재사용 사이클에 제한이 있기 때문에, 수명이 끝난 후 기존의 필터와 같은 방법으로 폐기가 될 수 밖에 없다. 또한, 바이오 폴리머로 제작된 필터의 경우는 기존의 합성 고분자보다 단가가 비싸고 물성이 떨어진다는 단점이 있다.

나노 섬유로 필터를 제작할 경우 기존의 마이크로 수준의 필터보다 포집 효율을 더 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 나노 섬유를 제작하는 방법에는 멜트 블로윈(Melt-blown), 복합 방사, 전기 방사법 등 다양한

방법이 있다. 그 중에서도 전기 방사법은 나노 섬유를 손쉽게 제작할 수 있는 방법으로, 랩 스케일에서도 손쉽게 진행 할 수 있다는 장점이 있어 본 연구에서 채택하였다.

합성 고분자 중 하나인 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)는 수용성이며 독성이 없고, 전기 방사로 나노 섬유를 제조할 때 흔하게 사용된다[10]. 또한 신축성이 좋고, 화학적, 열적으로 안정성이 뛰어나다는 장점이 있어 다양한 연구 분야에서 응용이 이루어지고 있다[11]. 혼화성이 뛰어나 다양한 고분자와 복합한 응용도 활발하게 이루어지고 있다[12].

광촉매는 이산화 타이타늄(Titanium dioxide, TiO_2) 이외에도 산화아연, 황화카드뮴, 산화텅스텐 등 다양한 종류가 있다. 하지만 산화아연이나 황화 카드뮴은 광촉매 반응 후 각각 아연과 카드뮴으로 분해가 되어 지속적으로 사용할 수가 없다. 산화텅스텐은 뛰어난 광활성을 보이지만 특정 물질에만 반응성이 좋다는 단점이 있다. 이에 반해, 이산화 타이타늄은 현존하는 광촉매 중에서 가장 광촉매 활성이 뛰어나고 독성이 적으며, 유기 오염물질을 분해하는데 흔히 쓰이며, 내구성이 좋아 반영구적으로 사용할 수 있다는 점에서 광촉매 연구에서 다양한 응용이 이루어지고 있다[13].

나노 섬유의 주재료로 사용된 PVA의 광촉매 분해는 대부분 수용액 상에서 이루어 졌으며, 광촉매를 이용하여 고체 상태의 PVA를 분해한 연구는 있으나 이를 필터에 응용한 사례는 보고된 바가 없다[14,15].

이에 본 연구에서는 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄(PVA/ TiO_2) 복합 나노 섬유 필터를 UV-A 조사 하에 광촉매 분해하고자 하였다.

제 2 장 문헌 연구

2.1 나노 섬유 필터

2.1.1 나노 섬유 필터의 정의

나노 섬유란 1 μm 이하의 섬유를 의미하며, 멜트블로운 (Melt blown), 복합 방사, 분할 방사, 전기 방사 등의 다양한 방법으로 제조한다. 그 중에서도 전기 방사(Electrospinning)는 랩 스케일에서 나노 섬유를 쉽게 제작할 수 있는 방법이다.

전기 방사기는 Figure 1에서 볼 수 있듯이, 크게 4가지 부분으로 구성되는데, 주사기 펌프(syringe pump), 고전압 발생기(voltage power supply), 주사기 노즐(needle), 집전판(collector)로 구성된다. 전극의 한 극은 고전압 발생기와 노즐에 연결하여 토출되는 고분자 용액이 전하를 띄게 하고, 다른 한 극은 집전판에 연결하여 반대 극성을 가지는 두 전극 사이에서 고분자 용액이 섬유의 형태로 집전판에 모이게 된다 [16,17].

전기 방사로 수집에서 수천 나노미터 직경의 나노 섬유를 만듦과 동시에 3차원의 네트워크로 적층된 형태의 다공성 웹을 형성한다. 또한, 부피 대비 표면적의 비(surface area-to-volume)가 높아, 매우 높은 기공도를 지니고 있다[16]. 기존의 고성능 필터 여재로 사용되는 소재는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 부직포, 유리 섬유(glass fiber) 필터, 폴리에스테르(polyester, PE) 부직포 등 이다. 기존의 공기 여과 필터는 마이크로 스케일의 섬유이기 때문에, 미세 나노 입자

(0.1–0.5 μm)를 효과적으로 거를 수 없다는 단점이 있다[18]. 이에 따라, 전기 방사로 다양한 고분자를 이용하여 제작한 나노 섬유를 공기 여과용 필터로 응용할 수 있을 것으로 보인다.

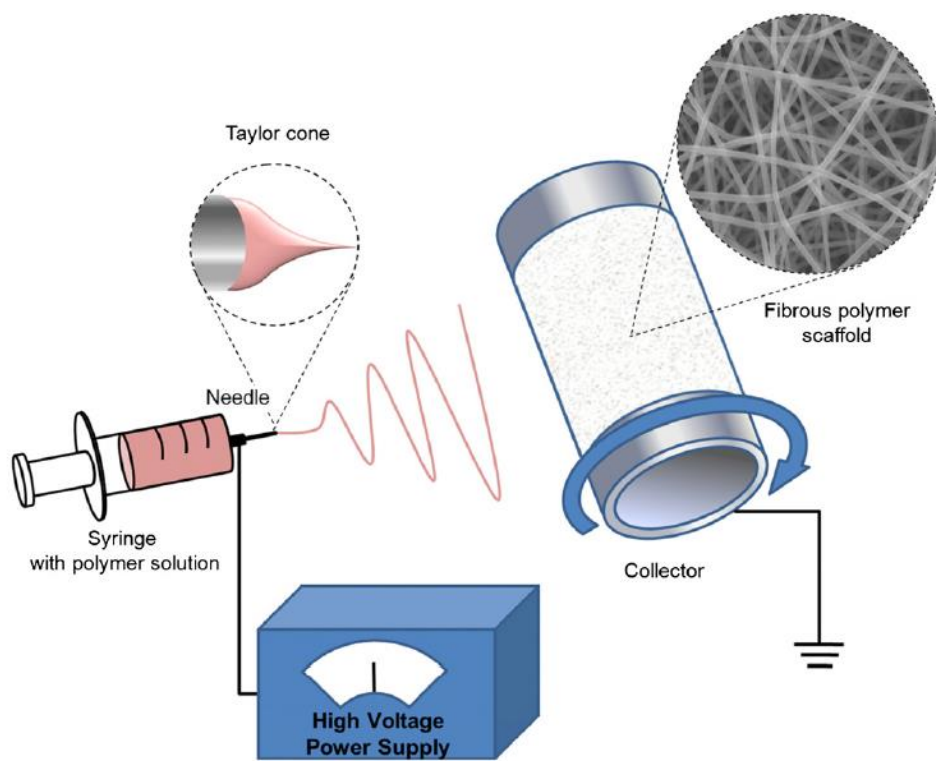


Figure 1. Scheme of the electrospinning system[17]

2.1.2 나노 섬유 필터의 공기 여과 원리 및 연구 동향

나노 섬유에 의한 공기 여과는 기존 섬유에 의한 여과의 메커니즘을 적용할 수 있다 (Figure 2). 이러한 여과 메커니즘은 크게 5 가지의 효과로 나뉜다. 첫 번째는 중력 효과(gravity effect)이다. 큰 직경을 가진 입자는 중력에 의해 섬유에 포집된다. 두 번째는 관성 효과(inertial effect)이다. 관성 효과의 경우 입자의 크기가 클수록 여과 효율이 증가하게 되는데, 입자 중 무거운 입자는 관성력에 의해, 섬유 주위에서 유선(streamline)을 따라 움직이지 않고 직진하려는 경향을 보여 섬유에 충돌하여 포집된다. 이 때, 필터의 기공 크기(pore size)가 작을수록 효과가 커지며, 유속이 증가할 경우에도 커진다[19]. 세 번째는 확산 효과(diffusion effect)로, 브라운 운동(Brownian motion)을 하면서 불규칙하게 움직이는 $0.5\ \mu\text{m}$ 미만의 입자는 유선에 따라 이동하지 않으며 확산한다. 확산 중, 섬유 표면에 도달할 경우 반데르발스 힘(van der Waal' s force)에 의해 섬유 표면에 체류하게 된다. 입자의 농도 구배에 의해 입자의 확산이 지속된다[20]. 네 번째는 차단 효과(interception effect)로, 입자의 크기가 필터의 기공 크기(pore size)보다 큰 경우 입자가 섬유와 충돌하여 포집되며, 유속과는 관계가 없다[21]. 마지막은 정전기적 인력 효과(electrostatic effect)으로, 쿨롱의 법칙(Coulomb' s law)에 따라 전하를 띤 입자들이 포집되는 것을 말한다. 이 때 주로 포집되는 입자의 크기는 $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$ 이다[22].

다양한 고분자가 전기 방사를 통해 나노 섬유 필터로 제작되어 연구되어 왔다(Table 1).

그 중에서도 PVA나 PEO 같은 경우에는 전기 방사 용액을 만들 때

용매를 물을 사용한다. 유기 용매나 산을 용매로 사용하는 다른 고분자에 비해, 물을 용매로 사용하는 고분자는 용매 처리 과정에서 환경 오염을 일으키거나, 인체에 유해할 수 있다는 단점이 적다.

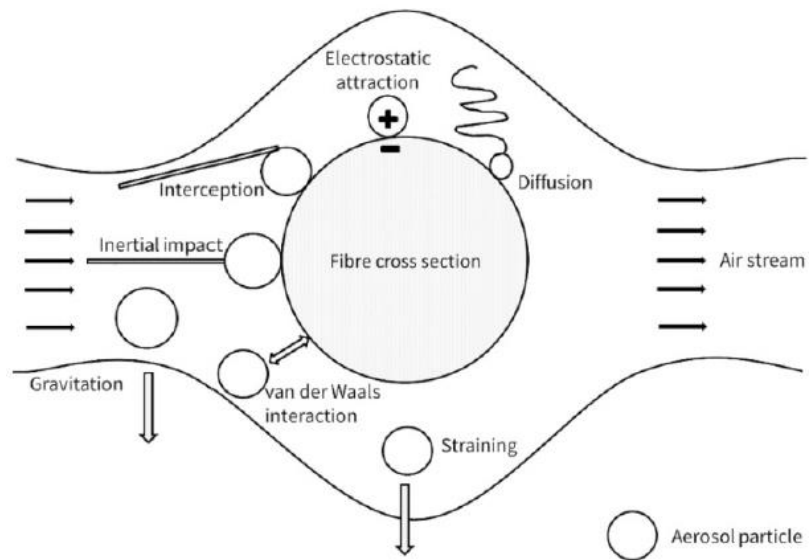


Figure 2. Mechanism of particle capture by fiber[23]

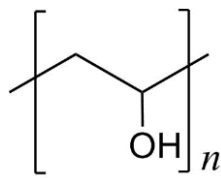
Table 1. Electrospun synthetic polymers for air filtration[23]

Polymer	Solvent	Average fiber diameter (nm)
Nylon 6	2,2,2-tri-fluoro formic acid	150 177, 120-700, 50-150
Nylon 6/6	formic acid	300-600
Nylon 6 and 6/6	formic acid	90-180
Polyacrylonitrile (PAN)	N,N-dimethylformamide	200, 292-512
Polyvinyl alcohol (PVA)	Water	203, 91-117
Polyurethane (PU)	N,N-dimethylformamide	200,120
Polyethylene oxide (PEO)	IPA/water Water	200-300 98-125
Polyvinyl acetate (PVAc)	N,N-dimethylformamide: Acetic acid	298-399

2.2 폴리비닐 알코올

2.2.1 폴리비닐 알코올의 특성

폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)은 아래의 분자식을 가진 합성 고분자로, 폴리비닐 아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc)를 가수분해하여 제조하며, 물에 용해가 되는 특징을 갖고 있다[24]. 또한 독성이 없고, 전기 방사로 나노 섬유를 제조할 때 흔하게 사용된다[10]. 신축성이 좋고, 화학적, 열적으로 안정성이 뛰어나다는 장점이 있다 [11].



하지만 수용성 고분자라는 점이 전기 방사 후에도 섬유가 물에 녹는다는 단점이 된다. 그래서 화학적 가교나 물리적 방법인 열처리를 통해 물에 대한 반응성을 줄이는 다양한 연구가 있다. 화학적 가교는 글루타알데하이드 (Glutaraldehyd), 포름알데하이드 (Formaldehyde) 등의 알데하이드 계열의 가교제를 주로 이용한다[25,26]. 이러한 화학적 가교제는 인체 독성에 우려가 있기 때문에, PVA의 결정성을 높여서 물에 대한 안정성을 높이는 열처리 방식을 사용하기도 한다[27].

2.2.2 폴리비닐 알코올 나노 섬유의 응용

PVA는 친수성의 특징 때문에, 생체 고분자나 다른 고분자와의 혼화성이 뛰어나 다양한 소재들과 복합 방사를 통해 나노 섬유 필터로

제조된다. 실크 피브로인, 세리신 등의 천연 고분자와 복합 방사를 통해 공기 여과를 위한 나노 섬유 필터로 응용이 이루어지고 있다[28,29]. 폐수에서 금속이온을 제거하기 위해 합성 고분자인 PAN과 복합 방사하여 나노 섬유 형태의 흡착제로 응용하는 연구도 이루어졌다[30]. PVA 단독으로 전기 방사한 필터를 가스 필터 여재로 응용한 연구가 있다[31].

2.3 이산화 타이타늄 기반의 광촉매

광화학 반응은 빛을 받았을 때 화학 반응을 촉진시키는 것을 말하는데, 이러한 반응을 촉진시키면서 자신은 변하지 않는 물질을 광촉매라고 한다. Fujishima와 Honda가 1972년에 이산화 타이타늄(TiO_2) 전극에서 물이 분해되는 현상을 발견한 이후, 광촉매를 응용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[32]. 다양한 종류의 광촉매가 있지만, 그 중에서도 TiO_2 아나타제 타입이 뛰어난 광촉매 활성, 화학적 안정성, 환경친화성, 낮은 가격이라는 장점을 가지고 있어 가장 널리 연구되고 있다[33].

2.3.1 광촉매 반응의 원리

광촉매 반응은 Figure 3에 나타낸 바와 같이, 밴드갭에 상응하는 빛 에너지를 받을 경우 시작된다. 밴드갭은 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)의 차이를 말하는데, 밴드갭 이상의 빛에너지를 받을 경우, 가전자대에서 전도대로 전자가 여기된다. 이 때, 광촉매의 표면에는 전자(e^-)와 정공(h^+)이 생기게 된다. 가전자대의 정공(h^+)은 광촉매 주변의 수분과 반응하여 하이드록시

라디칼($\text{OH} \cdot$)을 형성하고, 이 하이드록시 라디칼이 광촉매 표면의 유기 물질 등을 산화시킨다. 그리고 전도대의 전자는 환원 과정에 참여하여 공기 중의 산소와 반응, 초산화물 음이온($\text{O}_2^{\cdot -}$)을 만든다[34,35].

이때 생성된 정공과 $\text{OH} \cdot$, $\text{O}_2^{\cdot -}$ 등과 같은 라디칼이 촉매 표면에 흡착된 유기 오염물질과 반응하여 산화 및 환원 반응으로 오염 물질을 분해한다.

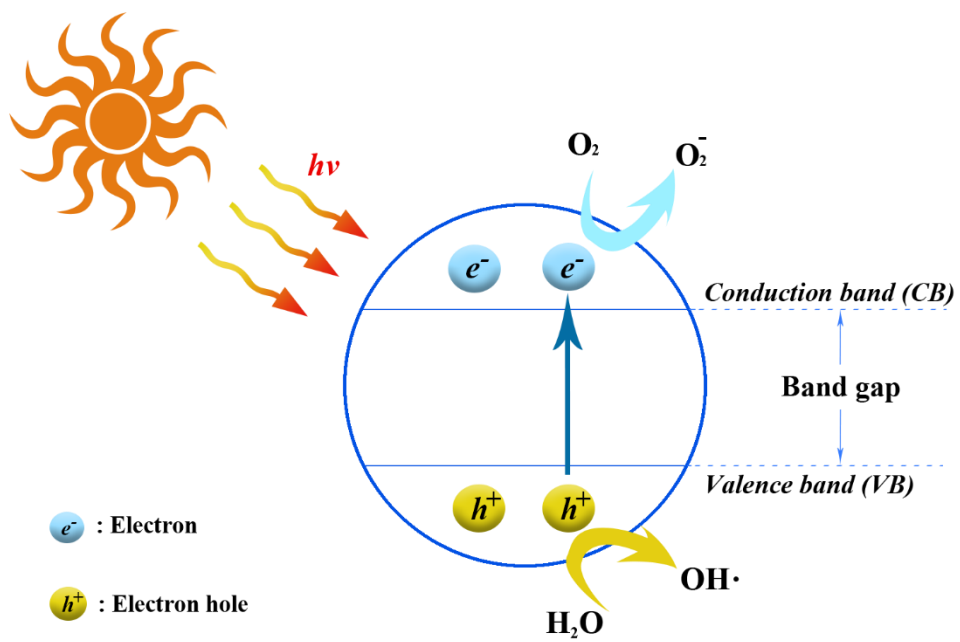


Figure 3. Principle of photocatalysis of metal oxide nanoparticle

2.3.2 이산화 타이타늄의 특성

TiO₂는 구조(Figure 4)에 따라 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite) 상으로 분류되는데, 아나타제 상의 광촉매 활성이 가장 뛰어난 것으로 알려져 있다[36]. 루틸이 가장 안정적인 상태인데 반해, 아나타제와 브루카이트는 준안정하여 열을 받으면 루틸로 변형된다.

광촉매의 용도로는 대부분의 연구에 광촉매 활성이 더 뛰어난 아나타제 성상이 쓰이며, 루틸이 광촉매의 용도로 쓰일 때는 주로 아나타제와 혼합하여 쓰인다. 브루카이트의 경우에는 광촉매로 쓰인 사례가 거의 없다[37].

아나타제의 밴드갭은 3.2 eV로 알려져 있으며, 루틸은 3.0 eV라고 알려져 있다. 밴드갭이 크다는 점은 흡수 될 수 있는 빛은 감소시키지만, 흡착된 분자의 산화·환원 전위와 비교하여 가전자대를 최대 에너지 레벨로 올릴 수 있다. 이러한 점이 전자의 산화력을 크게 하고, TiO₂에 흡착된 분자로의 전자 전달을 촉진한다[38].

2.3.3 이산화 타이타늄의 응용

TiO₂의 응용은 Figure 5에 나타내었다. 빛 에너지를 화학 에너지로 변환하여 특정 물질을 산화 혹은 환원을 통해 수소나 탄화수소를 얻거나, 오염물이나 박테리아를 제거하는 등의 방법으로 수질 정화, 공기 정화, 농업 분야에서 악취 제거, 태양 전지에서 에너지 변환 등 다양한 분야에서 응용이 이루어지고 있다[34].

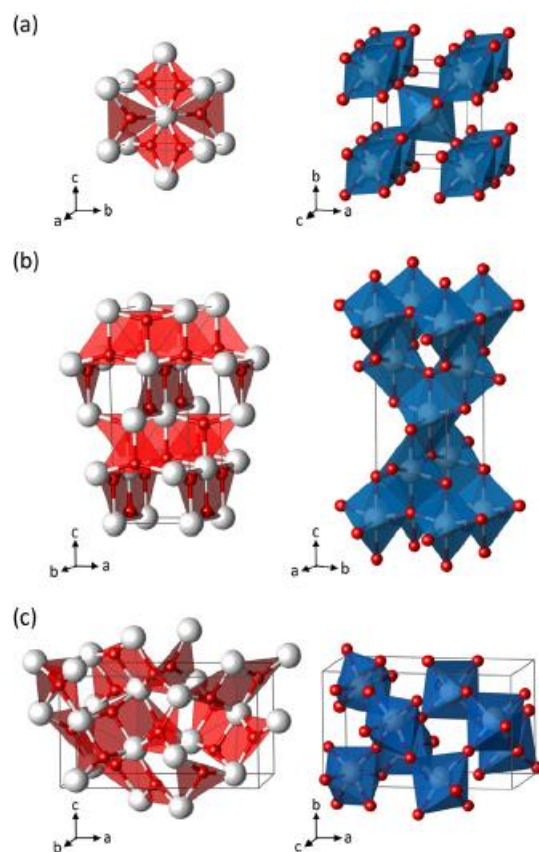


Figure 4. The structure of TiO_2 , (a) rutile (b) anatase and (c) brookite [39]

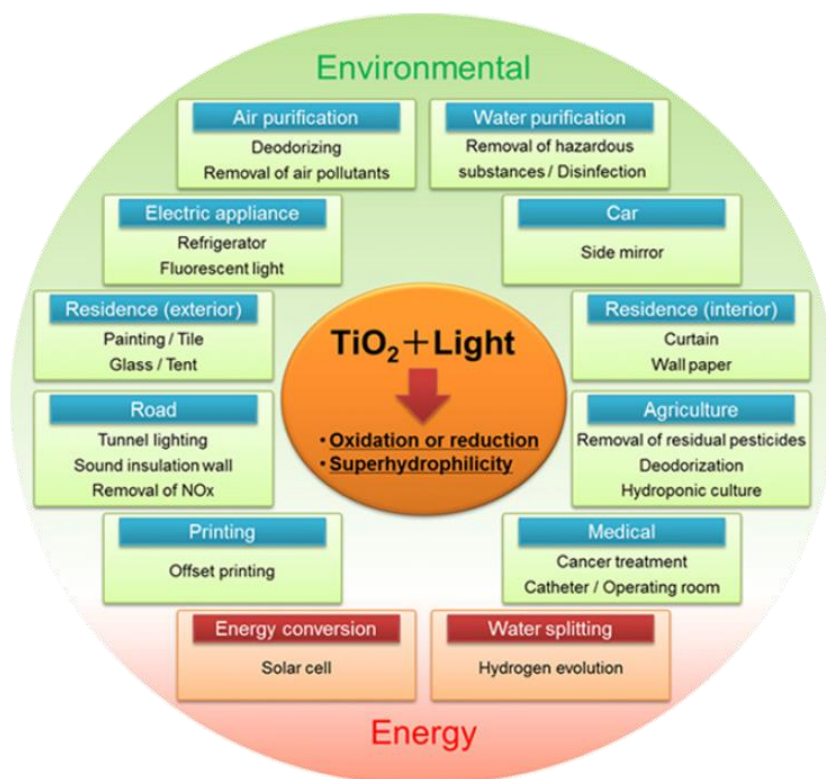


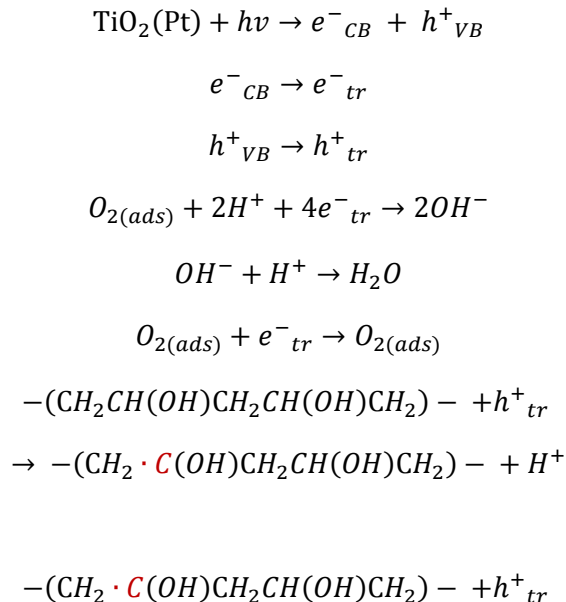
Figure 5. Application of TiO₂ photocatalysis [34]

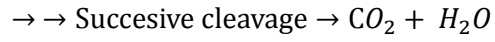
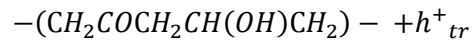
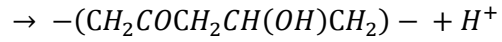
2.4 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄의 응용

PVA와 TiO_2 는 다양한 형태로 혼화되어 응용이 이루어졌다. 대부분의 연구는 염료 제거를 통한 유기물 제거 효과를 측정하였다. PVA/ TiO_2 나노 복합물 필름의 형태로 메틸 오렌지(Methyl orange)를 제거한 사례, 전기 방사를 통해 나노 섬유의 형태로 로다민 B (Rhodamine B)를 광촉매 분해하는 사례, 나노 섬유의 형태로 메틸 오렌지를 제거한 연구 등 다양한 응용 사례가 있다[40-42].

TiO_2 의 광촉매 활성은 PVA를 제거하는데 응용되기도 하였다. 수용액 상태의 PVA를 TiO_2 의 광촉매 활성으로 분해한 연구는 여러 사례가 있다[36,43].

백금 촉매를 이용하여 UV-C 조사 하에서 고체 상의 PVA의 분해에 응용한 연구가 있다. 이 때, PVA의 분해 거동은 다음과 같이 추정된다 [15].





[15]

이러한 연구 결과들을 바탕으로, TiO_2 를 이용하여 광촉매 분해가 가능한 PVA 기반의 필터를 제작할 수 있을 것이라고 사료된다.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 재료

본 실험에서 사용한 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl alcohol, average $M_w=66000$)은 Duksan Pure Chemistry. Ltd., Korea에서 구매하여 사용하였다. 광촉매로 사용한 이산화 타이타늄 (Titanium dioxide, anatase type, nanopowder, 18 nm)은 US Research Nanomaterials, Inc., Ltd., Texas, USA에서 구매하여 사용하였다.

3.2 폴리비닐 알코올 필터 제조 및 특성 분석

3.2.1 폴리비닐 알코올 필터 제조

TiO_2 를 첨가하기 전에 먼저 PVA의 적정 농도, 적정 방사 시간을 정하기 위해 PVA만을 이용하여 나노 섬유 필터를 제조하였다.

3.2.1.1 폴리비닐 알코올 전기 방사

PVA를 80 °C에서 2시간 동안 증류수에 녹여 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %의 농도의 PVA 용액을 제조하였다. 제조한 용액은 10 mL 주사기에 담아, 총 4개의 주사기를 전기 방사 장치에 장착하여 전기 방사를 하였다. 전압은 20 kV으로 유지하였으며, 주사기 노즐의 직경은 22 gauge, 노즐에서 컬렉터까지의 거리 (Tip-to-Collector Distance)는 30 cm, 용액 방출 속도는 0.3 mL/h, 컬렉터의 회전 속도는 100 rpm으로 진행하였다. 항온항습기로 온도는 25 °C, 습도는 43 %로 유지하여 전기 방사를 1시간동안 진행하였다. 필터의 지지체 역할을

해주는 알루미늄 방충망을 컬렉터에 고정하여 진행하였다.

PVA의 적정 농도를 확인 후, 최적 전기 방사 시간을 확인하기 위해, 위와 같은 조건으로 PVA 용액을 최소 1시간부터 1시간 간격으로 7시간까지 전기 방사 하였다.

3.2.1.2 폴리비닐 알코올 필터 열처리

전기 방사한 PVA 필터가 물에 녹지 않게 하기 위해, 추가적으로 열처리를 진행하였다. 열처리는 155 °C의 진공 건조기에서 진행하였으며, 5분, 10분, 15분으로 진행하였다. 열처리 온도는 기존 논문을 참고하였다[44].

3.2.2 폴리비닐 알코올 필터의 특성 분석

3.2.2.1 시험 분석법

제조한 필터의 PVA 농도 별 형태학적 구조 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 분석하였다. 시료는 열풍 건조기에서 80° C에서 1시간동안 건조 후, 백금 코팅을 한 후 FE-SEM 이미지를 얻었다. 열처리한 샘플의 결정 구조의 변화를 확인하기 위해 광각 X선 산란 분석기 (Wide Angle X-Ray Scattering System, WAXS, D8 Discover, Bruker, Germany)를 이용하여 분석하였다. 열처리한 샘플의 화학적 구조의 변화를 관찰하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석기 (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, Nicolet iS5 spectrometer, Thermo Fisher Scientific, USA)를

이용하여 분석하였다. 적외선의 파장은 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다.

3.2.2.2 불용성 확인

열처리한 필터의 불용성을 확인하기 위해, 열처리한 샘플을 상온의 물에 1시간 동안 침지 시킨 후, 60°C 의 열풍 건조기에 24시간 동안 건조한 뒤 열처리 시간 별 샘플의 질량 손실을 확인하였다. 질량 손실률은 아래의 식으로 계산하였다.

(W_i : 침지 전 샘플의 질량, W_d : 침지 후 건조한 샘플의 질량)

$$\text{질량 손실률 (\%)} = \frac{W_i - W_d}{W_d} \times 100 (\%)$$

3.2.2.3 여과 효율 분석

전기 방사 시간 별로 샘플의 여과 효율을 측정하였다. 여과 효율은 자동 필터 테스터 (Automated filter tester 8130A, Tsi Inc., USA)를 이용하여 측정하였다. 시험 입자는 NaCl 입자를 사용하였으며, 평균 입자 크기는 $0.06\mu\text{m}$ 으로 농도는 $8 \pm 4\text{ mg/m}^3$ 조건에서 진행하였다. 측정 유량은 95 L/min 이었으며, 습도는 60%에서 진행하였다.

3.3 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터 제조 및 특성 분석

3.3.1 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터 제조

3.3.1.1 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 전기 방사

PVA/TiO₂의 필터의 제조 과정은 Figure 6에 간략히 나타내었다. PVA를 80℃에서 2시간 동안 증류수에 녹여 13% 농도의 PVA 용액을 제조하였다. PVA 질량 대비 일정 양의 TiO₂를 20 mL의 증류수에 첨가하여 볼텍스 믹서로 현탁액을 제조한 후, 앞서 제조한 PVA 용액에 첨가한 후, 80℃에서 1시간 동안 교반하여 혼합액을 제조하였다. 제조한 혼합액은 10 mL 주사기에 담은 후, 총 4개의 주사기를 전기 방사 장치에 장착하여 전기 방사를 하였다. 전압은 20 kV으로 유지하였으며, 주사기 노즐의 직경은 22 gauge, 노즐에서 컬렉터까지의 거리 (Tip-to-Collector Distance)는 30 cm, 용액 방출 속도는 0.3 mL/h, 컬렉터의 회전 속도는 100 rpm으로 진행하였다. 항온항습기로 온도는 25 ℃, 습도는 43 %로 유지하여 6시간동안 전기 방사를 진행하였다. 필터의 지지체 역할을 해주는 알루미늄 방충망을 컬렉터에 고정하여 진행하였다.

3.3.1.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 필터 열처리

전기 방사한 PVA/TiO₂ 필터가 물에 녹지 않게 하기 위해, 추가적으로 열처리를 진행하였다. 모든 샘플에 대한 열처리는 155 ° C의 진공 건조기에서 10분간 진행하였다.

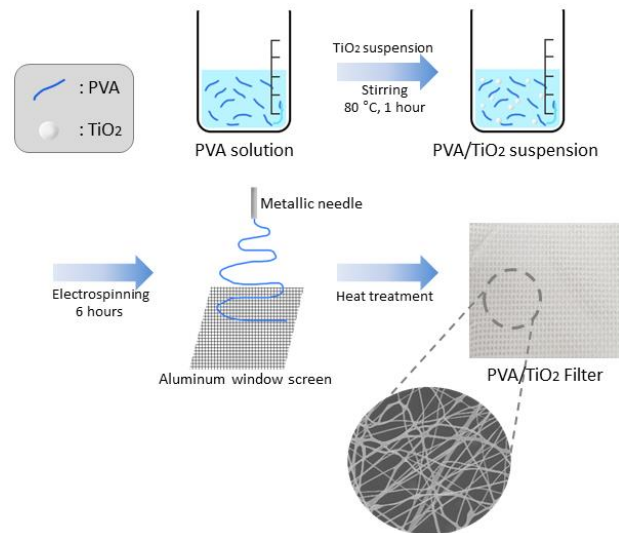


Figure 6. Schematic image of preparation of PVA/TiO₂ filter

3.3.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 특성 분석

3.3.2.1 시험 분석법

제조한 필터의 TiO_2 의 농도 별 형태학적 구조 변화와 여과 효율 측정 후 필터에 포집된 NaCl 입자를 확인하기 위해 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 분석하였다. 시료는 열풍 건조기에서 80°C 에서 1시간동안 건조 후, 백금 코팅을 한 후 FE-SEM 이미지를 얻었다. 전기 방사 섬유들의 평균 직경은 Image J 프로그램을 이용하여 FE-SEM에서 얻은 이미지에서 무작위로 30개의 섬유의 직경을 측정하여 계산하였다. TiO_2 첨가에 따른 전기 방사 용액의 점도 변화를 관찰하기 위해 레오미터 (Rheometer with a parallel-plate geometry, MARSIII, Thermo Fisher Scientific, rotational ramp CR(controlled rate) mode with continuous type, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. TiO_2 첨가에 따른 필터의 결정 구조의 변화를 확인하기 위해 광각 X선 산란 분석기 (Wide Angle X-Ray Scattering System, WAXS, D8 Discover, Bruker, Germany)를 이용하여 분석하였다.

3.3.2.2 여과 효율 분석

TiO_2 의 농도 별 샘플의 여과 효율을 측정하였다. 여과 효율은 자동 필터 테스터(Automated filter tester 8130A, Tsi Inc., USA)를 이용하여 측정하였다. 시험 입자는 NaCl 입자를 사용하였으며, 평균 입자 크기는 $0.06 \mu\text{m}$ 으로 농도는 $8 \pm 4 \text{ mg/m}^3$ 조건에서 진행하였다. 측정 유량은 95 L/min 이었으며, 습도는 60%에서 진행하였다.

Table 2. Sample ID of PVA/TiO₂ filters with various TiO₂ mass

Sample ID	Mass of TiO₂ on PVA mass (wt %)	Electrospinning time (hour)	Heat treatment
P6	0	6	155°C for 10 m
P6T2.5	2.5		
P6T5	5		
P6T7.5	7.5		
P6T10	10		

3.3.3 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 광촉매 분해 거동 분석

3.3.3.1 자외선 조사

광촉매 분해 거동을 확인하기 위해, 촉진 내후성 시험기 (Accelerated Weathering Tester, QUV, Q-Lab, USA)를 이용하여 샘플에 자외선 (Ultraviolet light, UV)을 조사하였다. 조사한 UV의 파장은 340 nm이었으며, 조사량은 0.68 W/m^2 을 유지하였다. 챔버의 온도는 60°C , 습도는 50%로 진행하였다.

UV 조사 시간에 따른 광촉매 분해 거동을 확인하기 위해 샘플에 각각 3일, 6일, 9일동안 UV 조사를 하였다.

3.3.3.2 시험 분석법

광촉매 분해로 인한 필터의 형태학적 구조 변화를 측정하기 위해 주사 전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 분석하였다. 시료는 열풍 건조기에서 80°C 에서 1시간동안 건조 후, 백금 코팅을 한 후 FE-SEM 이미지를 얻었다. 광촉매 분해 거동과 분해 산물을 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광분석기 (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, Nicolet iS5 spectrometer, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 적외선의 파장은 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다.

3.3.3.3 질량 손실 측정

광촉매 분해로 인한 필터의 질량 손실을 측정하였다. 질량 손실률은 아래의 식으로 계산하였다. (W_0 : UV 조사 전 샘플의 질량, W_1 : UV 조사 후 남은 샘플의 질량)

$$\text{질량 손실률 (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 (\%)$$

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 폴리비닐 알코올 필터 제조 및 특성 분석

4.1.1 형태학적 특성

PVA 농도 별 나노 섬유 구조 변화를 FE-SEM으로 관찰하였다(Figure 7). 다른 조건은 모두 고정하고, PVA의 농도에 따라 섬유의 형태가 변하는 것을 확인할 수 있다. PVA의 농도가 낮은 경우 비드(bead)를 포함하고 있어 섬유의 형태가 불균일하게 형성되었다. PVA의 농도가 일정 농도 이상이 될 경우, 섬유가 고르게 형성이 되지 않는 것을 알 수 있다. 비드가 없고 섬유가 고르게 형성되는 나노 섬유를 제조할 수 있는 최적의 PVA의 농도는 13 %로 보여지며, 이 후 모든 전기방사 용액은 13 % PVA 용액을 사용하였다.

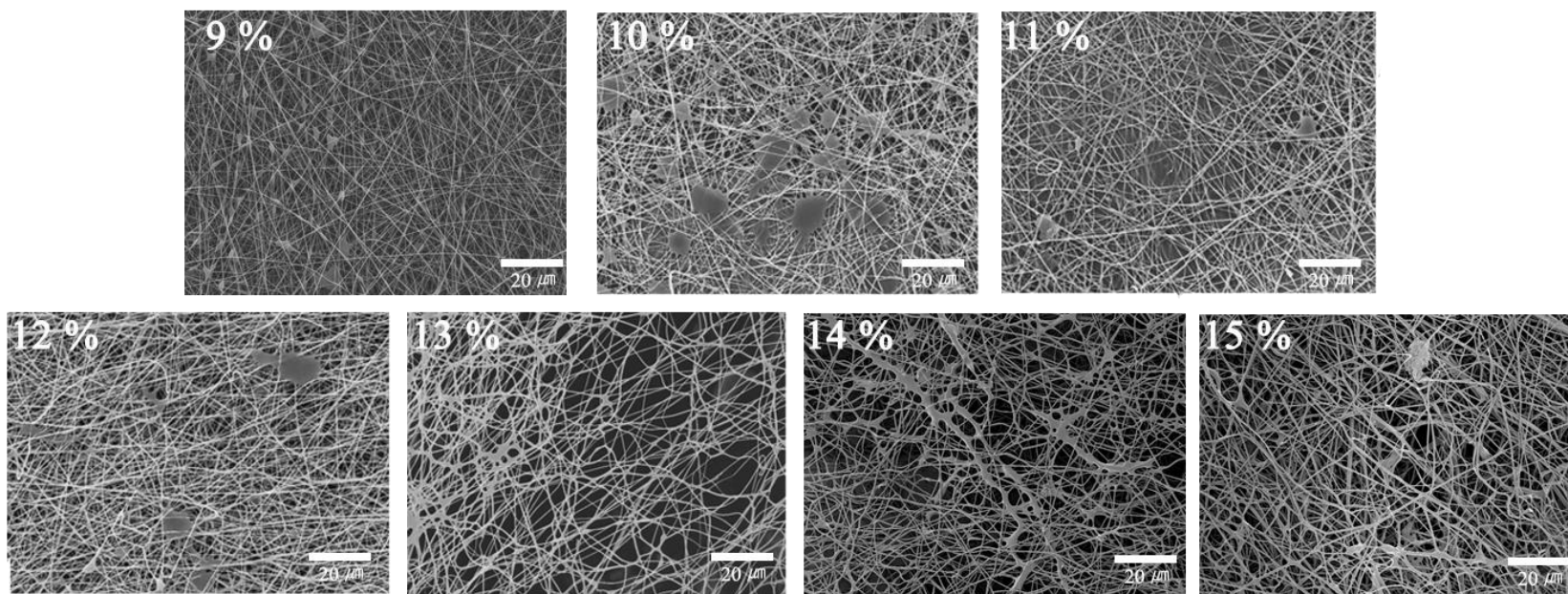


Figure 7. FE–SEM images of PVA electrospun nanofibers with various PVA concentration

4.1.2 불용성 확인

155° C에서 5분, 10분, 15분간 열처리 한 PVA의 필터의 불용성을 확인하였다. 열처리를 하지 않은 경우에는 물에 전부 용해되었다. 열처리를 5분한 경우는 일부가 물에 녹는 경향을 보였으며, 10분과 15분 간 열처리한 샘플은 물에 용해가 되지 않는 것을 확인하였다. 열처리를 할 경우 필터의 색이 약간 변색되었다(Figure 8). 이 후, 모든 샘플에 대한 열처리는 155° C에서 10분간 진행하였다.

4.1.3 결정구조 분석

155° C에서 5분, 10분, 15분 간 열처리 한 PVA 필터의 광각 X선 산란 분석 결과를 Figure 9에 나타내었다. $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 XRD 패턴이 변화하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 열처리로 인해 PVA 나노 섬유의 결정화도에 변화가 있다는 것을 의미한다. 열처리 시간이 증가함에 따라 PVA의 결정화도가 증가하는 것을 확인하였다. 결정화도 뿐만 아니라 열처리 시간이 증가할수록 FWHM도 감소함에 따라 결정의 크기는 증가하는 것을 확인하였다. 결정의 크기는 아래의 Scherrer의 공식을 이용하여 계산하였다.

(τ : 결정의 평균 크기, K : 형상 계수 (0.9), β : 최대 세기를 갖는 피크의 반치 폭, θ : 피크가 최대 세기를 갖는 각도)

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

전기 방사 후에도 PVA 필터에 남은 여분의 수분이 열처리로 제거되고, PVA 사슬이 일정 방향으로 규칙적으로 배향되면서, 추가적인 결정 구조를 형성함에 따라 결정화도가 증가한 것으로 보인다.

Table 3. Weight loss of PVA filter after heat treatment by time

Heat treatment Time (minute)	0	5	10	15
Weight loss (%)	100	6.72	0	0

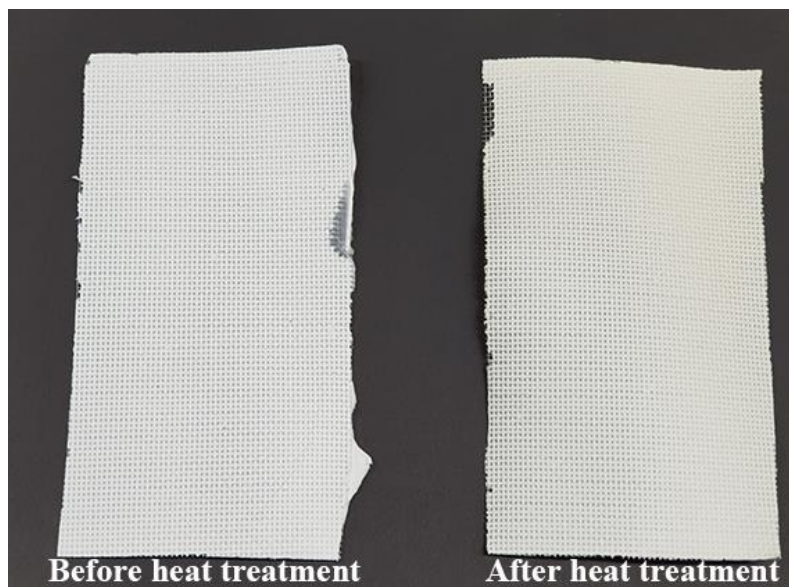


Figure 8. Appearance of PVA filter before and after heat treatment

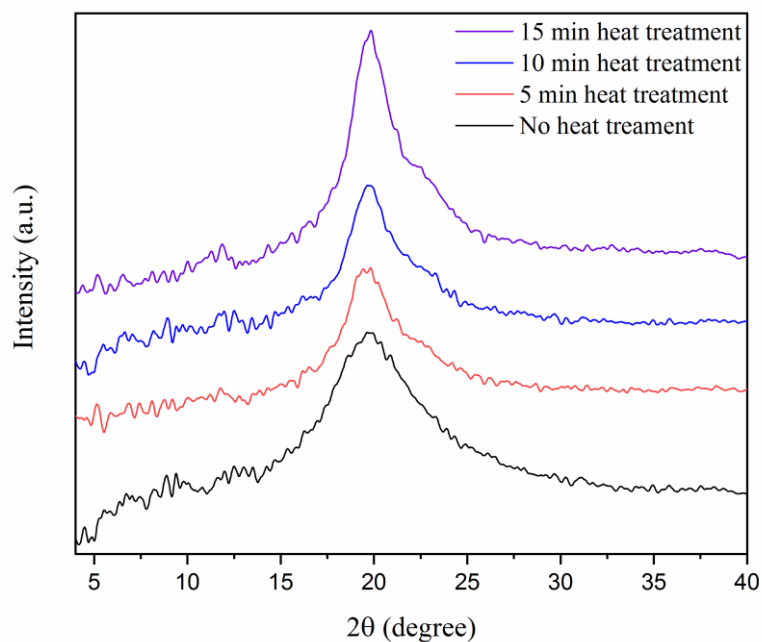


Figure 9. XRD pattern of PVA filter without heat treatment and PVA filter with heat treatment

	FWHM (2θ)	Crystallite size (nm)	Crystallinity(%)
No heat	6.68	1.26	38.17
5 min	5.54	1.57	46.56
10 min	5.17	1.63	49.4
15 min	3.53	2.38	52.64

4.1.4 FT-IR 분석

155° C에서 10분간 열처리 한 PVA 필터에 대해 화학 구조의 변화를 관찰하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Figure 11에 나타내었다. 1142 cm^{-1} 부근의 피크가 새로 관찰되었는데, C-C기로 인한 피크로 PVA의 결정화도 변화와 관련이 있다고 보고된 바 있다[45-47]. 1430 cm^{-1} 부근은 CH_2 결합과 관련이 있는 피크로, 열처리 후에도 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.

열처리 후 1560 cm^{-1} 에서 약한 피크가 나타났는데, 이는 새로운 -C=O기로 인해 나타난 피크로 열처리 과정 중 새로 생긴 결합이다[48]. Figure 10의 반응식과 같이 케토-에놀 토토머화 반응으로 인하여 PVA의 일부분에 생긴 것으로 보인다. Erlenmeyers의 법칙에 따라, 케토 형태가 에놀 토토머보다 일반적으로 더 안정적이기 때문에 케토 형태로 존재하게 됨에 따라 최종적으로 PVA에 새로운 -C=O기가 형성되게 된다 [49,50].

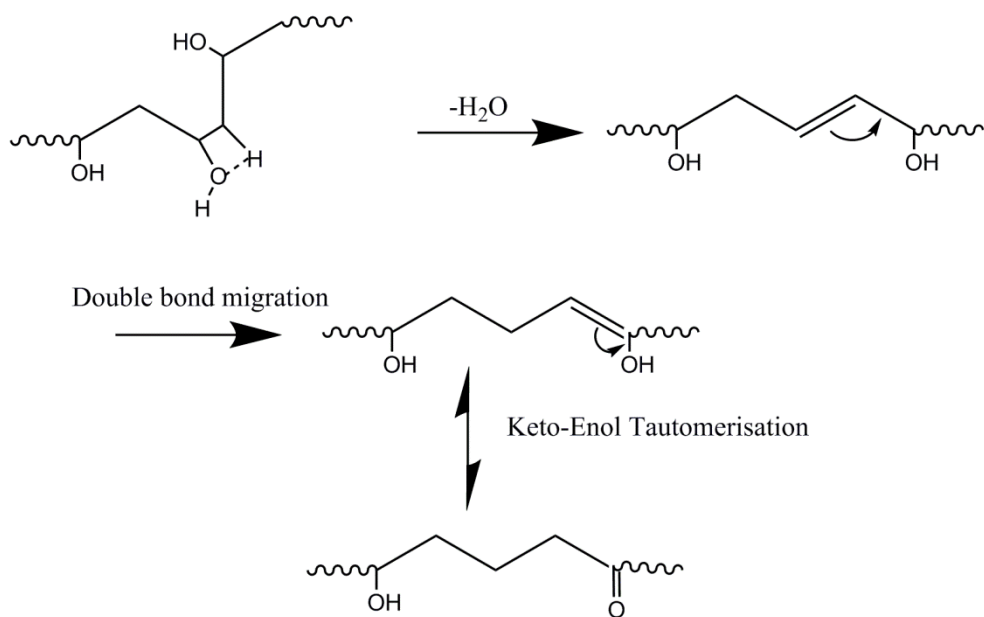


Figure 10. Keto–enol tautomerisation of PVA nanofibers

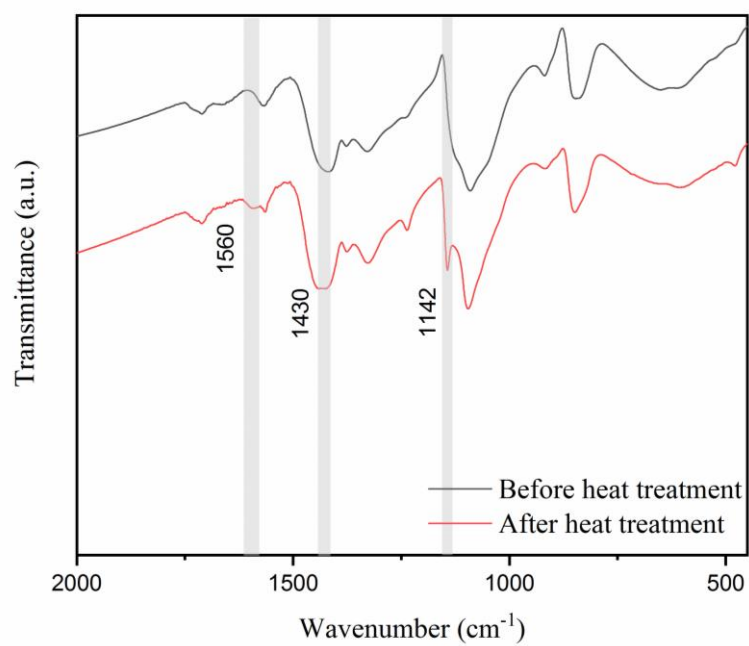


Figure 11. FT-IR spectra of PVA filter before/after heat treatment

4.1.5 여과 효율

전기 방사 시간 별 PVA 필터의 여과 효율은 Figure 12에 나타내었다. 여과 효율은 전기 방사 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 전기 방사의 시간이 짧은 샘플의 경우에는 여과 효율 테스트 중에 필터 여재에 구멍이 나는 경우가 있었는데, 1시간과 2시간이 3시간 이상의 샘플들과 여과 효율의 차이가 심한 것은 필터의 구멍으로 인해 NaCl 테스트 입자의 포집이 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 3시간 이상에서 여과 효율이 증가하는 이유는 전기 방사의 시간이 증가함에 따라 나노 섬유 필터의 층이 두터워지고, NaCl 입자를 포집할 수 있는 섬유의 양이 증가하여 입자 포집이 더 유리해지는 것으로 보인다.

압력 손실(pressure drop)도 전기 방사 시간에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 주입한 유체와 증가한 나노 섬유로 인한 마찰의 증가로 인해 압력 손실도 증가하는 것으로 보인다. 다만, 4시간에서 압력 손실의 값이 갑자기 증가하는데, 전기 방사의 한계로 균일한 섬유를 얻지 못하였기 때문으로 보이며, 시행 횟수를 늘리면 극복할 수 있는 문제로 보인다.

7시간은 여과 효율 88.61 %, 압력 손실은 254.2 mmH₂O를 보였고, 6시간은 여과 효율 81.59 %, 압력 손실은 144.25 mmH₂O로 7시간이 소폭 더 뛰어난 여과 효율을 보였지만, 7시간의 경우는 압력 손실이 매우 증가한다는 문제점을 보여, 이후 샘플은 6시간을 기준으로 제작하였다.

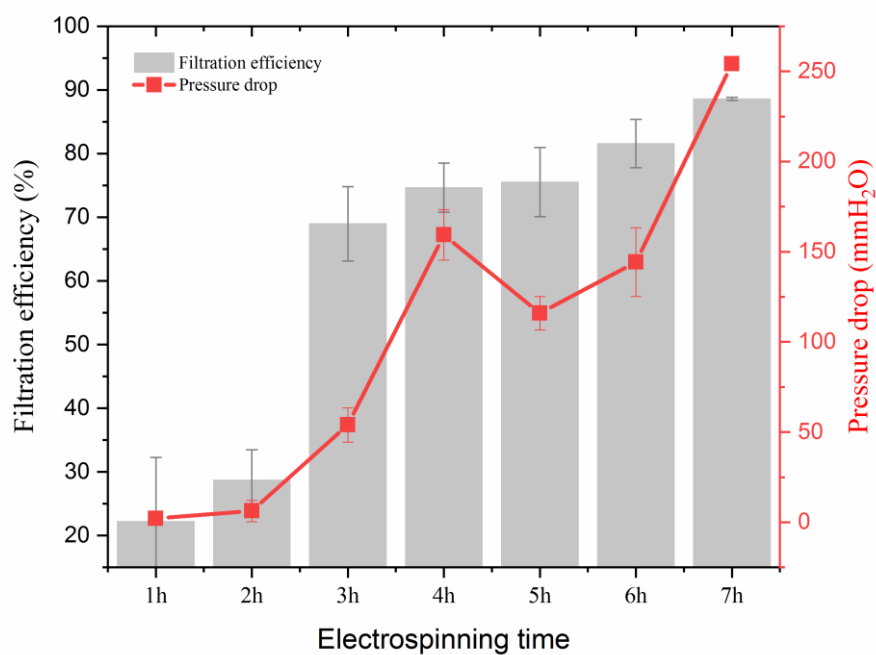


Figure 12. Filtration efficiency of PVA filters with various electrospinning time

4.2 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 특성 분석

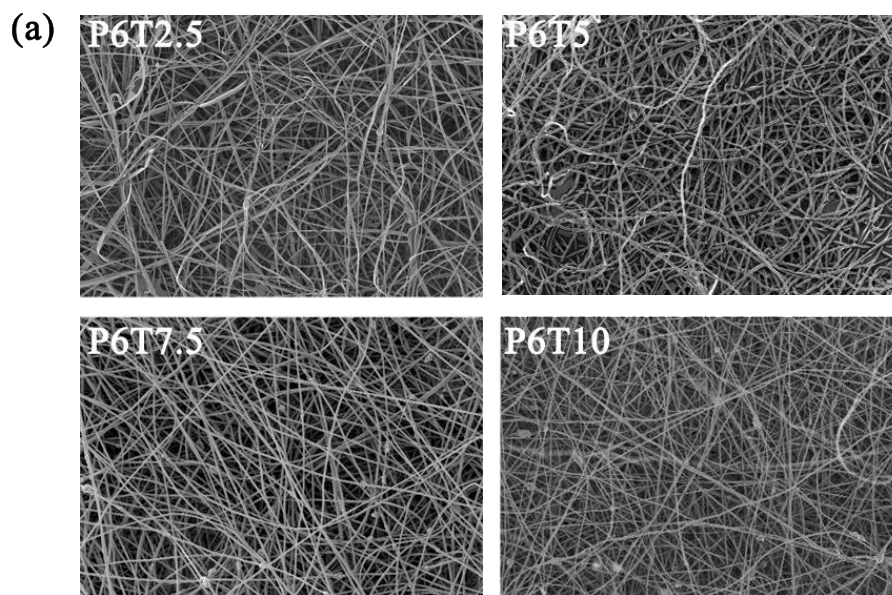
4.2.1 형태학적 특성

TiO₂의 농도 별 PVA/TiO₂ 필터의 형태학적 구조 변화를 FE-SEM으로 관찰하였고, FE-SEM 이미지로 섬유들의 평균 직경을 계산하였다 (Figure 13).

TiO₂의 농도가 증가함에 따라 섬유의 직경이 감소하는 경향을 보였다. 또한, TiO₂의 농도가 증가함에 따라 섬유에 TiO₂가 묻혀져 일부 덩어리로 존재하는 것이 관찰이 되었다.

4.2.2 전기 방사 용액의 점도 분석

P6과 P6T10의 전기 방사 용액의 점도를 비교한 내용을 Figure 14에 나타내었다. 전기 방사 용액의 점도는 나노 섬유의 형태 및 직경에 영향을 주는 중대한 요소 중 하나이며, 용액의 점도가 감소할수록 얇은 섬유가 형성된다[51]. TiO₂의 첨가는 PVA 용액의 점도를 감소시킴에 따라 PVA 단독으로만 제조한 섬유에 비해 더 얇은 직경의 섬유를 형성할 수 있다. 섬유의 직경이 감소할수록 비표면적은 증가하기 때문에 여과 효율 측면에서 유리하게 작용할 수 있다.



(b)

Sample code	Average fiber diameter (nm)
P6	584±167
P6T2.5	412±88
P6T5	349±99
P6T7.5	276±63
P6T10	224±32

Figure 13. (a) FE–SEM images of PVA/TiO₂ filters and

(b) Average fiber diameter of PVA/TiO₂ filters

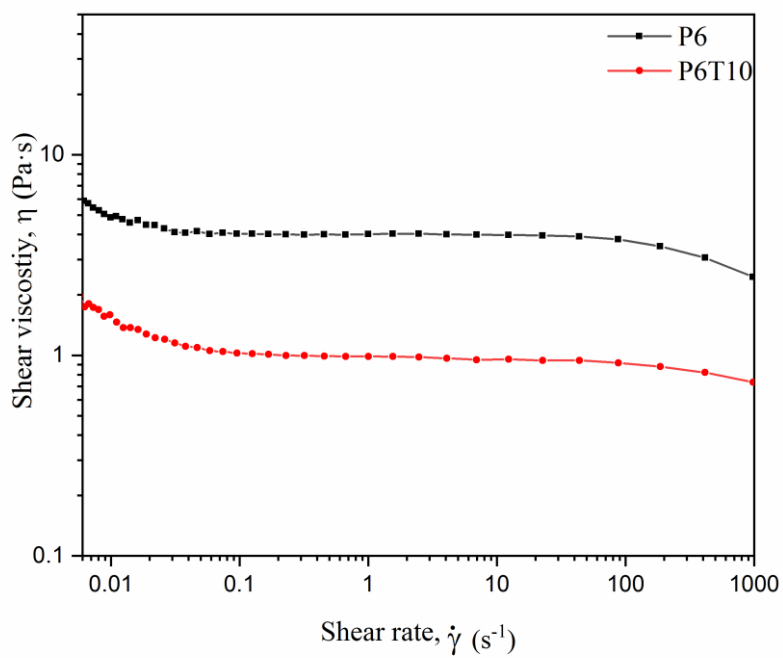


Figure 14. Shear viscosity of electrospinning solutions of P6 and P6T10

4.2.3 결정구조 분석

P6 과 P6T10 에 대한 광각 X 선 산란 분석 결과를 Figure 15 에 나타내었다. P6T10 의 XRD 패턴 같은 경우, $2\theta = 26^\circ$ 에서 새로운 피크가 관찰이 되었다. 이 피크는 TiO_2 아나타제의 결정 피크로, TiO_2 가 PVA/ TiO_2 필터에 안정적으로 고정되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)이 감소함에 따라 P6T10 의 결정 크기가 P6 보다 소폭 증가하였으며, 결정화도 또한 증가한 것을 알 수 있다.

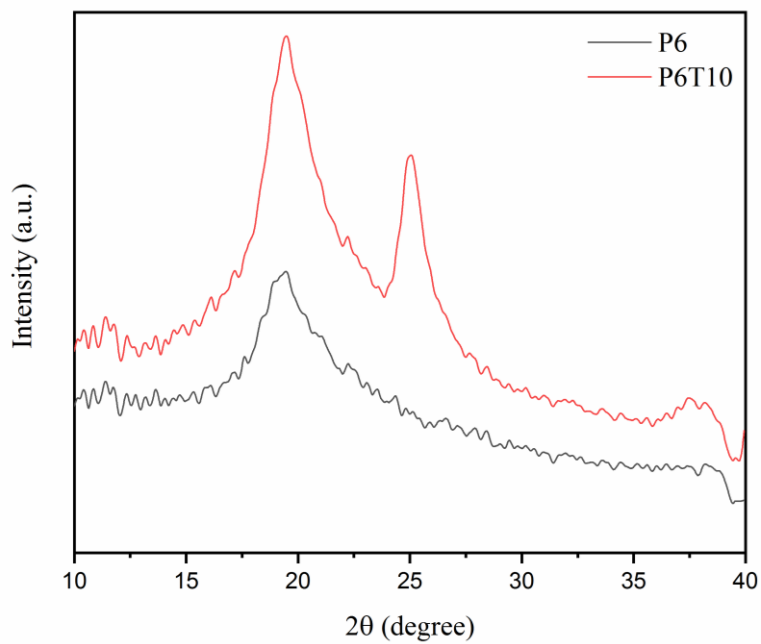


Figure 15. XRD pattern of P6 and P6T10

	FWHM (2θ)	Crystallite size(nm)	Crystallinity (%)
P6	5.18	1.63	49.40
P6T10	4.69	1.79	53.04

4.2.4 여과 효율

PVA/TiO₂ 필터의 여과 효율은 Figure 16에 정리하였다. 여과 효율 측정 후 NaCl이 필터에 포집된 모습은 FE-SEM으로 확인하였다 (Figure 17).

TiO₂를 첨가한 샘플이 PVA으로만 제작한 샘플보다 여과 효율은 더 향상되고, 압력 손실은 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 위에서 계산한 나노 섬유 직경과 관련이 있는데, 섬유의 직경이 작아질수록 부피 대비 표면적의 비는 증가하여, 섬유의 기공 크기가 작아지기 때문에 입자를 더욱더 효과적으로 포집하고 압력 손실은 감소한 것으로 보인다.

또한, TiO₂를 첨가함에 따라 나노 섬유 직경의 분포도가 좁아지는 것을 알 수 있는데, 섬유의 크기가 일정한 분포를 이루는 것도 여과 효율을 향상시키는데 영향을 준 것으로 보인다.

TiO₂를 첨가한 샘플들 간에는 여과 효율과 압력 손실이 큰 차이는 보이지 않았는데, 섬유의 직경이 일정 크기 미만으로 작아지면 더 이상 지표에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. P6T7.5에서 압력 손실이 약간 증가하는 경향을 보였는데, 4.1.5의 이유와 마찬가지로 전기 방사의 한계로, 시행 횟수를 늘리면 극복할 수 있을 것으로 생각된다.

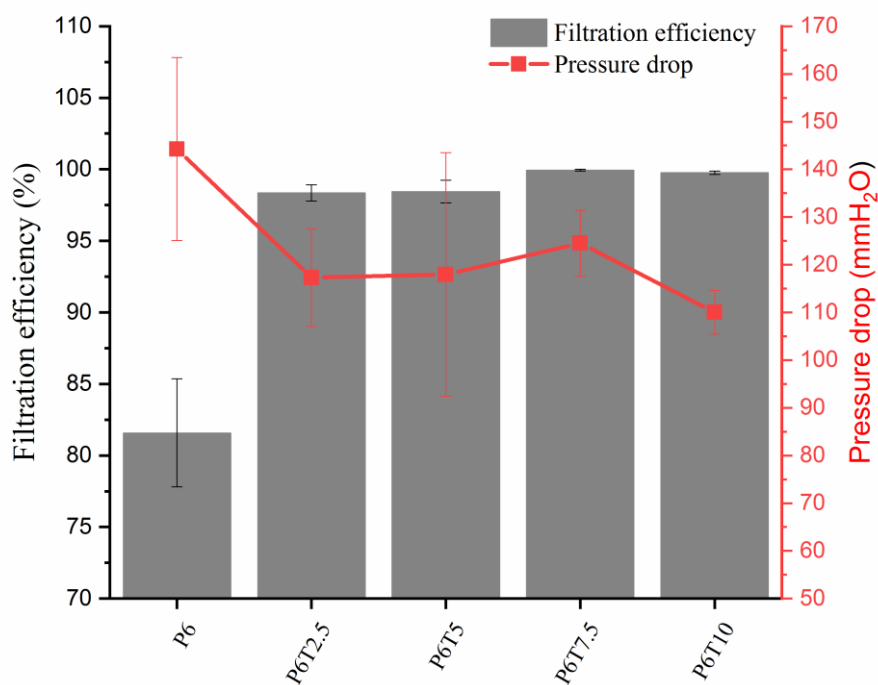


Figure 16. Filtration efficiency of PVA/TiO₂ filters

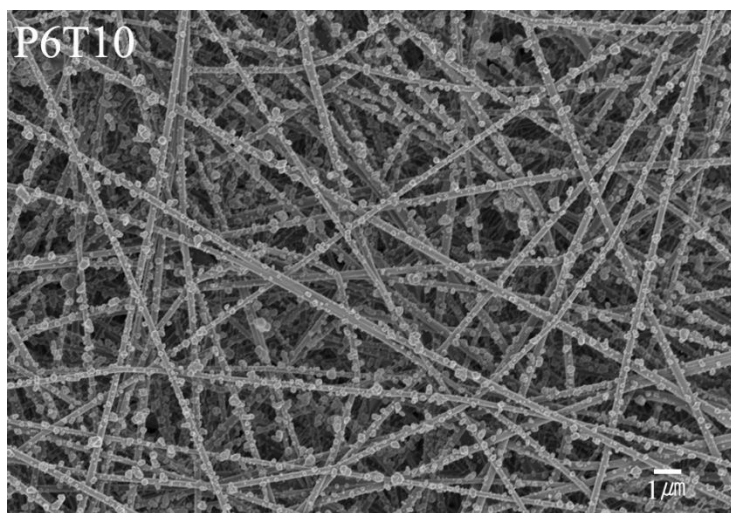


Figure 17. FE-SEM image of P6T10 after filtration test

4.3. 폴리비닐 알코올/이산화 타이타늄 기반의 필터의 광촉매 분해 거동 분석

4.3.1 질량 손실률

UV 조사에 의한 샘플의 질량 손실률은 Table 4과 Figure 18에 나타내었다. UV 조사 시간이 길어질수록, TiO_2 의 함량이 늘어날수록 광촉매 분해된 샘플의 양은 증가하는 것으로 나타났다. P6T10의 경우, UV 조사 시간이 9일일 경우 분해된 샘플의 양이 $72.11 \pm 4.44 \%$ 으로 매우 높은 광촉매 분해능을 보였다. TiO_2 가 첨가되지 않은 P6같은 경우는 UV에 의한 분해가 일어나지 않아, UV-A 조사 하에서 안정적인 것을 확인할 수 있다.

Table 4. Weight loss of PVA/TiO₂ filters under UV irradiation by irradiation time

<div> <div>Sample ID</div> <div>UV irradiation time (day)</div> </div>					
	P6	P6T2.5	P6T5	P6T7.5	P6T10
3	0	5.38±1.37 %	7.02±0.63 %	14.21±0.15 %	19.92±0.62 %
6	0	8.96±0.10 %	19.32±0.63%	37.26±11.86%	68.19±3.22 %
9	0	21.75±1.07%	39.57±5.44%	62.28±6.86 %	72.11±4.44 %

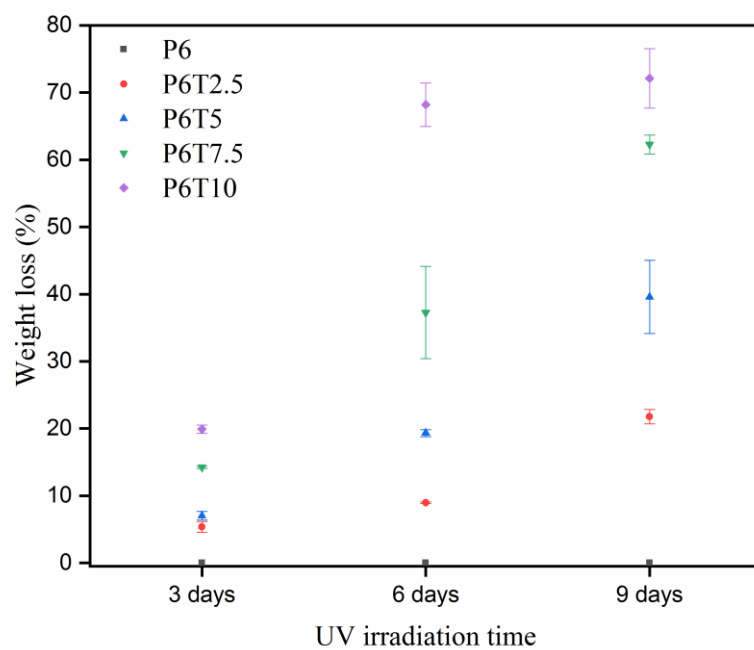


Figure 18. Weight loss of PVA/TiO₂ filters under UV irradiation by irradiation time

4.3.2 형태학적 특성

UV 조사 후 광촉매 분해로 인해 손상을 입은 PVA 필터와 PVA/TiO₂ 필터의 상태를 Figure 19에 나타내었다. UV 조사 시간에 따른 샘플의 형태학적 특성의 변화는 Figure 20, Figure 21, Figure 22에 나타내었다.

P6과 P6T10을 비교한 Figure 19에서, P6는 분해가 일어나지 않아 UV 처리를 9일간 진행한 경우에도 본래 샘플의 형태를 유지했지만, P6T10은 72.11±4.44 %의 질량 손실로 인해 육안으로 확인할 수 있을 정도로 샘플이 다량 분해가 된 것을 알 수 있다.

FE-SEM 사진에서도 마찬가지로 P6은 섬유 형태의 변화가 거의 없는 것으로 보인다. P6T2.5와 P6T5 같은 경우는 광촉매 분해로 인해 섬유가 끊어져, UV를 9일간 조사한 샘플들은 구멍이 나 있는 것을 확인할 수 있다. 더 높은 광촉매 분해율을 보였던 P6T7.5와 P6T10의 경우에는, 6일 이상 처리했을 때 섬유의 형태를 거의 유지하지 못하고 대부분의 섬유가 끊어지면서 붕괴된 것을 확인 할 수 있다. 또한 P6T7.5와 P6T10은 TiO₂가 묻쳐있는 형태를 더 많이 확인할 수 있는데, 이는 PVA 섬유가 광촉매 분해에 의해 붕괴되면서, 섬유 안에 존재하던 TiO₂가 밖으로 노출됨에 따라 PVA의 분해를 더욱 더 가속화 시킨 것으로 보인다.

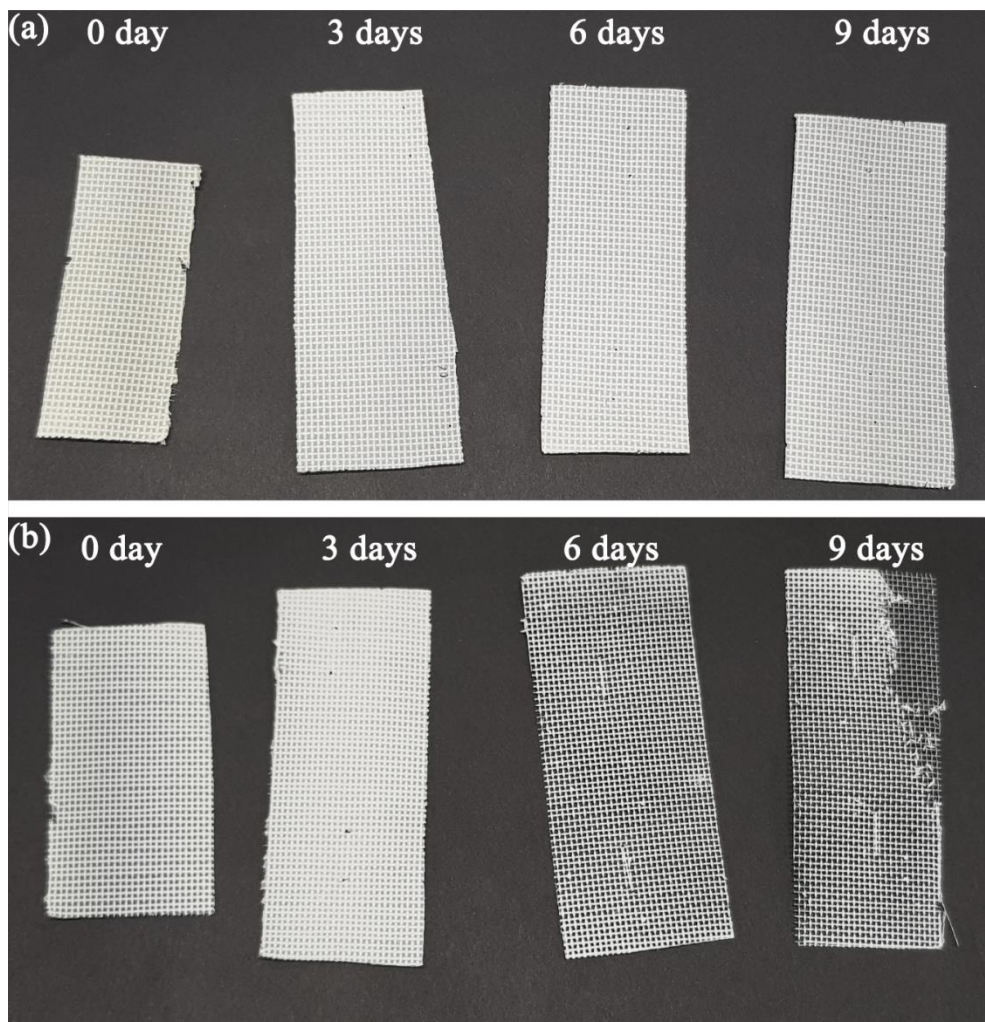


Figure 19. Appearance of filters after UV irradiation by time (a) P6
and (b) P6T10

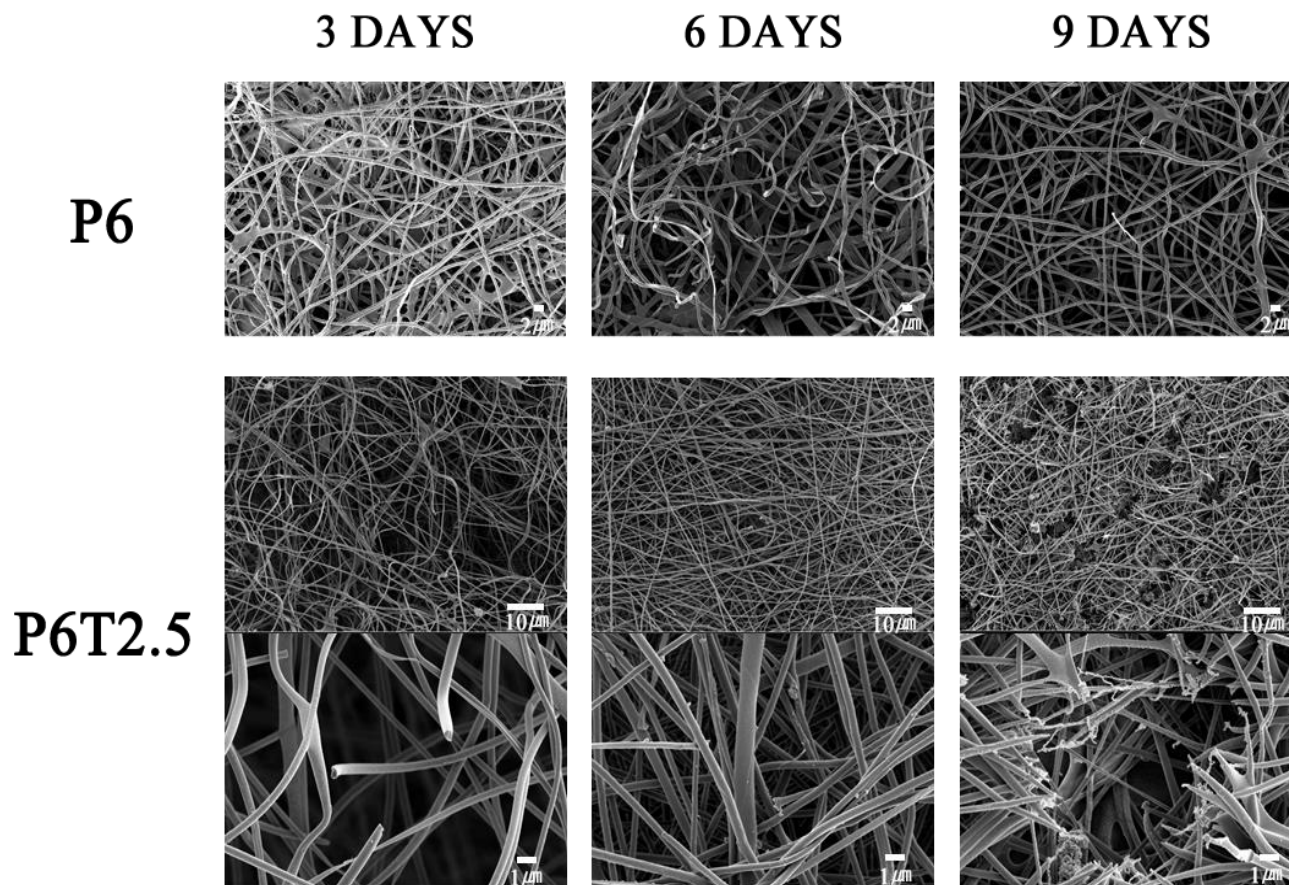


Figure 20. FE-SEM images of P6 and P6T2.5 by UV irradiation time

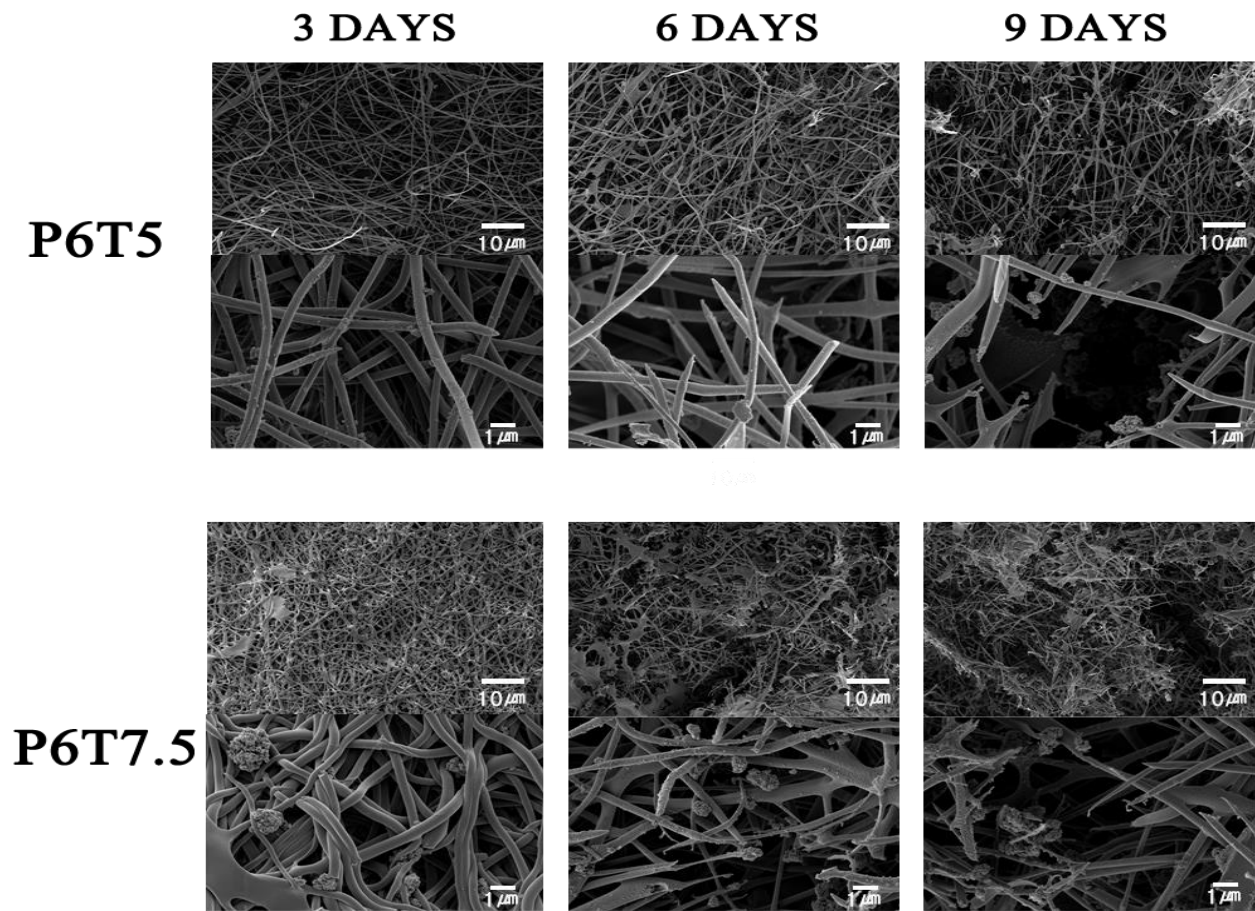


Figure 21. FE–SEM images of P6T5 and P6T7.5 by UV irradiation time

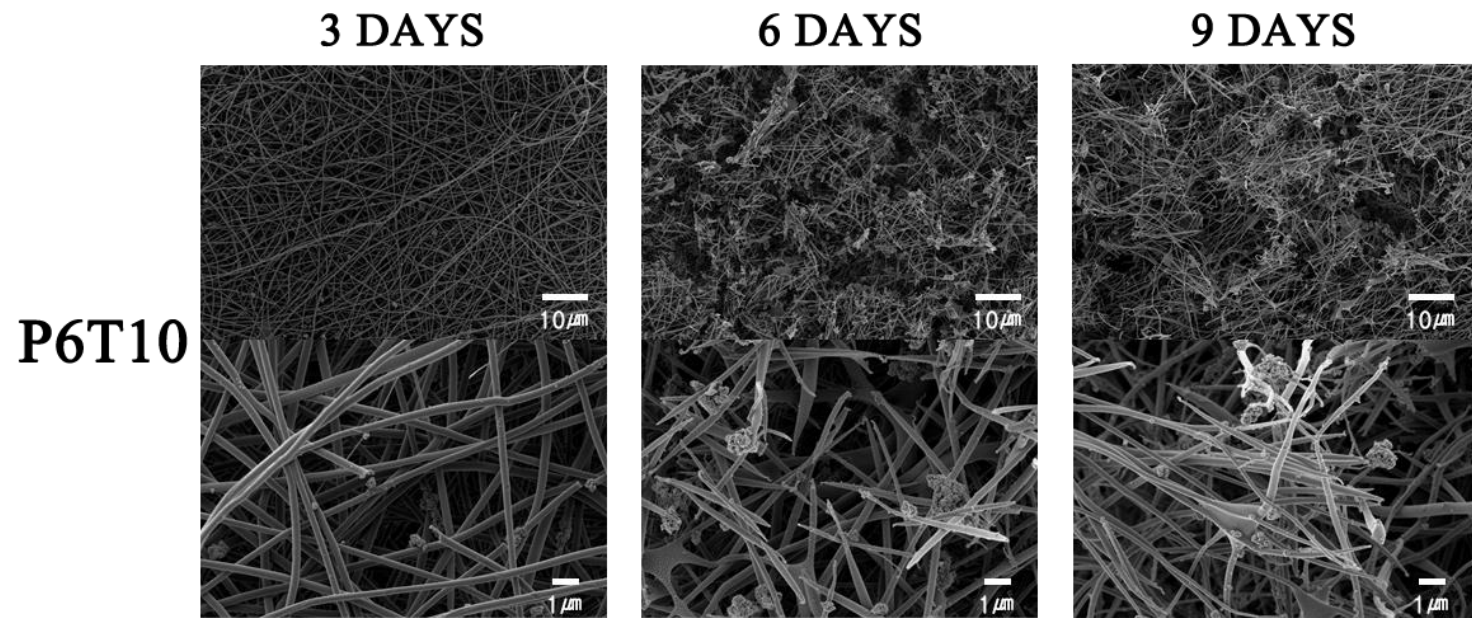


Figure 22. FE–SEM images of P6T10 by UV irradiation time

4.3.3 FT-IR 분석

FT-IR 분석은 샘플의 TiO_2 농도별로 정리하였다(Figure 23). 먼저 가장 분해가 많이 된 P6T10의 FT-IR 스펙트라에서 1560cm^{-1} 부근의 피크가 UV 조사 시간이 3일이 됐을 때부터 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이 부근의 피크는 $-\text{C}=\text{O}$ 결합으로 인한 피크로, PVA의 사슬이 끊어지며 PVA가 분해되기 때문에 사라지는 것으로 보인다. P6의 경우 이 피크가 약해지지만 사라지지는 않는 것을 확인할 수 있는데, TiO_2 를 포함하는 샘플들은 9일 간의 UV 처리 후 피크가 사라지는 것을 보아, PVA의 분해와 관련된 피크인 것을 확인할 수 있다.

TiO_2 의 밴드갭보다 높은 에너지의 UV를 조사하면, 전자(e^-)와 정공(h^+)이 생성되고, 정공에 의하여 공기 중의 H_2O 가 반응성이 큰 하이드록시 라디칼($\text{OH}\cdot$)을 형성하게 된다. 정공과 하이드록시 라디칼 등 반응성이 높은 중간체와의 반응에 의해 PVA는 산화가 일어나며 사슬의 끊김이 일어나고, 이 때의 PVA 분해 산물은 H_2O 와 CO_2 일 것으로 추측된다.

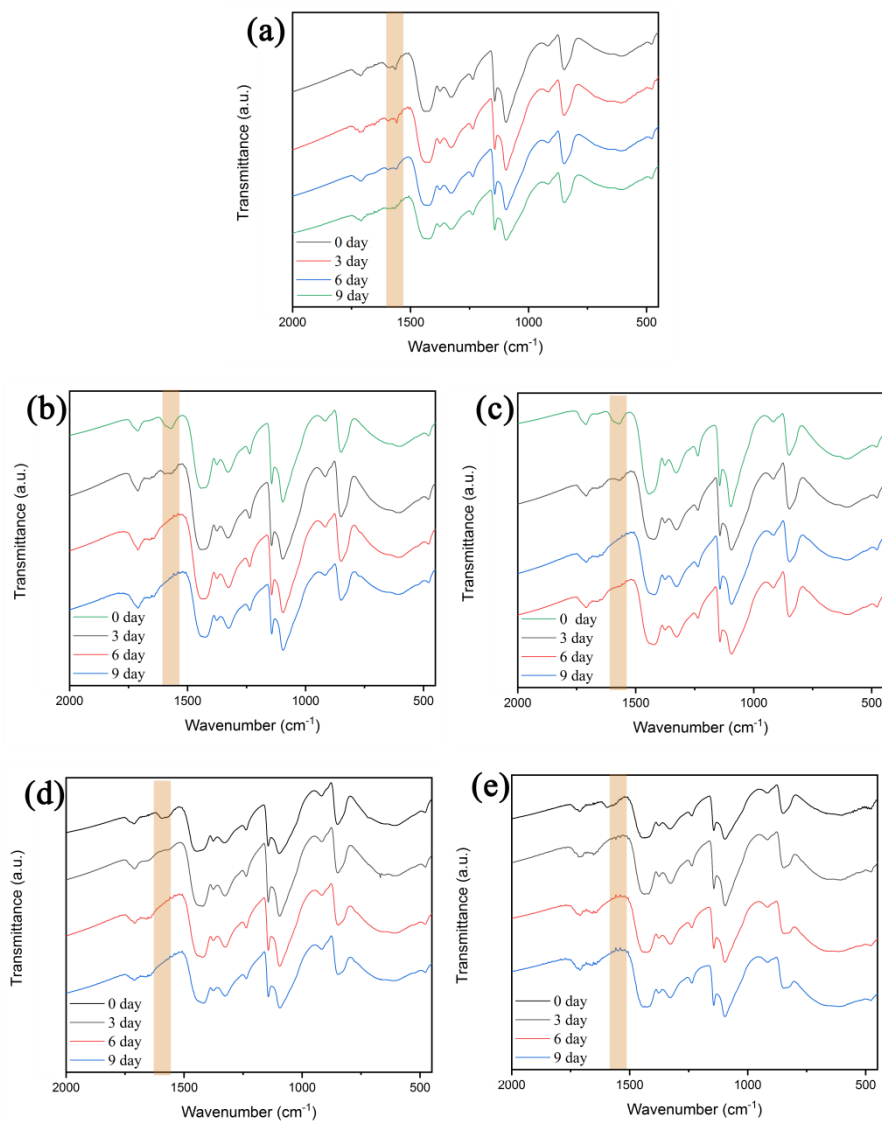


Figure 23. FT-IR spectra of PVA/TiO₂ filters under UV irradiation

(a) P6 (b) P6T2.5 (c) P6T5 (d) P6T7.5 (e) P6T10

제 5 장 결 론

본 연구에서는 사용 후 폐기가 되어 소각 및 매립으로 환경 오염을 야기 할 수 있는 기존 필터의 한계점을 극복하기 위해 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl alcohol, PVA)에 이산화 타이타늄(Titanium dioxide, TiO_2)를 복합하여 전기 방사를 이용하여 광촉매 분해가 가능한 나노 섬유 필터를 제작하였다.

전기 방사를 이용한 나노 섬유 필터의 제조에는 13 % PVA 수용액이 사용되었고, 광촉매로 사용한 TiO_2 는 아나타제 성상의 나노파우더 (18nm)가 사용되었다.

전기 방사 조건 확립을 위해 PVA만을 이용하여 필터를 제작한 경우, 농도가 적정 농도보다 낮거나 높은 경우에는 섬유의 형태를 이루지 못하거나 섬유에 bead가 생기는 것을 확인하였다. 형태학적 모습을 확인하여 13 % PVA 수용액을 사용하였다. 수용성 고분자로 만들어진 PVA 나노 섬유에 열처리를 한 경우, PVA의 결정성의 변화로 물에 대한 반응성이 줄어드는 것을 확인하였다. PVA에 TiO_2 를 혼합하여 전기 방사를 하는 경우, 나노 섬유의 직경을 감소시키는 효과가 있어 여과 효율을 향상시키는데 영향을 주는 것을 확인하였다. 여과 효율의 경우 81.59%인 PVA 필터에 비해 TiO_2 가 PVA 질량 대비 10wt% 들어간 샘플이 99.76%으로 성능이 다량 향상된 것을 확인하였다.

광촉매 분해 거동을 확인하기 위해 UV-A를 각 샘플에 시간 별 (3일, 6일, 9일) 조사하였으며, TiO_2 의 농도가 증가함에 따라 광촉매 분해율도 증가하는 경향을 보였다. 형태학적 특성을 분석한 결과, TiO_2 의 농도가

증가함에 따라 필터의 섬유 형태가 붕괴가 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석으로 특정 피크가 사라지는 것을 확인하여 광촉매 분해로 인해 PVA 사슬이 끊어지고 분해 산물로써 물과 이산화탄소가 나오는 것을 추정할 수 있었으며, 친환경적인 분해가 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Zhu, M., et al., Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017. **302**(1).
- [2] Bai, Y., et al., Washable Multilayer Triboelectric Air Filter for Efficient Particulate Matter PM2.5 Removal. *Advanced Functional Materials*, 2018. **28**(15).
- [3] Choi, D.Y., et al., Washable antimicrobial polyester/aluminum air filter with a high capture efficiency and low pressure drop. *J Hazard Mater*, 2018. **351**: p. 29–37.
- [4] Lim, H., et al., High-performance, recyclable ultrafiltration membranes from P4VP-assisted dispersion of flame-resistant boron nitride nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 2018. **551**: p. 172–179.
- [5] Jeong, S., et al., High Efficiency, Transparent, Reusable, and Active PM2.5 Filters by Hierarchical Ag Nanowire Percolation Network. *Nano Lett*, 2017. **17**(7): p. 4339–4346.
- [6] Wang, Z., et al., Antibacterial and environmentally friendly chitosan/polyvinyl alcohol blend membranes for air filtration. *Carbohydr Polym*, 2018. **198**: p. 241–248.
- [7] Aluigi, A., et al., Wool keratin-based nanofibres for active filtration of air and water. *Journal of Biobased Materials and*

Bioenergy, 2009. **3**(3): p. 311–319.

[8] Min, K., S. Kim, and S. Kim, Silk protein nanofibers for highly efficient, eco-friendly, optically translucent, and multifunctional air filters. *Sci Rep*, 2018. **8**(1): p. 9598.

[9] Wang, C., et al., Silk nanofibers as high efficient and lightweight air filter. *Nano Research*, 2016. **9**(9): p. 2590–2597.

[10] Lin, S., et al., Facile and green fabrication of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles. *Int J Nanomedicine*, 2014. **9**: p. 3937–47.

[11] Linh, N.T.B., K.-H. Lee, and B.-T. Lee, Fabrication of photocatalytic PVA-TiO₂ nano-fibrous hybrid membrane using the electro-spinning method. *Journal of materials science*, 2011. **46**(17): p. 5615–5620.

[12] Ahmadpoor, P., A.S. Nateri, and V. Motaghitlab, The optical properties of PVA/TiO₂ composite nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **130**(1): p. 78–85.

[13] Boonen, E. and A. Beeldens, Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*, 2014. **4**(3): p. 553–573.

[14] Lu, Y., et al., Solid state oxidation of polyvinyl alcohol by hydrogen peroxide-Cu (II). *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(6): p. 1103–1109.

[15] He, C.-H. and J. Gong, The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of

solid-phase polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **81**(1): p. 117–124.

[16] 김영진 외 2인, 나노섬유 필터의 개발 동향. *멤브레인 (Membrane Journal)*, 2006. **16**(1): p. 1–8.

[17] Rim, N.G., C.S. Shin, and H. Shin, Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomedical Materials*, 2013. **8**(1).

[18] Wang, Z., et al., A novel hierarchical structured poly (lactic acid)/titania fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance. *Journal of Nanomaterials*, 2016. **2016**: p. 39.

[19] Ramskill, E.A. and W.L. Anderson, The inertial mechanism in the mechanical filtration of aerosols. *Journal of Colloid Science*, 1951. **6**(5): p. 416–428.

[20] Mukhopadhyay, A., Pulse-jet filtration: An effective way to control industrial pollution Part II: Process characterization and evaluation of filter media. *Textile Progress*, 2010. **42**(1): p. 1–97.

[21] Chuanfang, Y., Aerosol filtration application using fibrous media—an industrial perspective. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012. **20**(1): p. 1–9.

[22] Filatov, Y., A. Budyka, and V. Kirichenko, Electrospinning of micro-and nanofibers: fundamentals in separation and filtration processes. *J. Eng. Fibers Fabrics*, 2007. **3**: p. 488.

[23] Kadam, V.V., L. Wang, and R. Padhye, Electrospun nanofibre

materials to filter air pollutants – A review. *Journal of Industrial Textiles*, 2016. **47**(8): p. 2253–2280.

[24] Gaaz, T.S., et al., Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Molecules*, 2015. **20**(12): p. 22833–47.

[25] Bolto, B., et al., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(9): p. 969–981.

[26] Nasikhudin, et al., Stabilization of PVA/Chitosan/TiO₂ Nanofiber Membrane with Heat Treatment and Glutaraldehyde Crosslink. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018. **367**.

[27] Wijanarko, T.A.W., et al., *Effect of heat treatment on morphology and crystallinity of electrospun Poly(vinyl alcohol) nanofibers*. 2016.

[28] Bian, Y., et al., Electrospun SF/PVA Nanofiber Filters for Highly Efficient PM_{2.5} Capture. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2018. **17**(5): p. 934–939.

[29] Purwar, R., K. Sai Goutham, and C.M. Srivastava, Electrospun Sericin/PVA/Clay nanofibrous mats for antimicrobial air filtration mask. *Fibers and Polymers*, 2016. **17**(8): p. 1206–1216.

[30] Park, J.-A., et al., Electrospun poly (acrylic acid)/poly (vinyl alcohol) nanofibrous adsorbents for Cu (II) removal from industrial plating wastewater. *RSC Advances*, 2017. **7**(29): p. 18075–18084.

- [31] Daneleviciute–Vaisnienė, A., J. Katunskis, and G. Buika, Electrospun PVA nanofibres for gas filtration applications. *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, 2009(6 (77)): p. 40–43.
- [32] Fujishima, A. and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972. **238**(5358): p. 37–38.
- [33] Doh, S.J., et al., Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *J Hazard Mater*, 2008. **154**(1–3): p. 118–27.
- [34] Nakata, K. and A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. **13**(3): p. 169–189.
- [35] Qu, R., et al., Hydroxyl Radical Based Photocatalytic Degradation of Halogenated Organic Contaminants and Paraffin on Silica Gel. *Environ Sci Technol*, 2018. **52**(13): p. 7220–7229.
- [36] Zhang, Y., et al., Photocatalytic Degradation of Poly(Vinyl Alcohol) on Pt/TiO₂ with Fenton Reagent. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. **19**(4): p. 966–970.
- [37] Gregorio, R. and E. Ueno, Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *Journal of materials science*, 1999. **34**(18): p. 4489–4500.
- [38] Luttrell, T., et al., Why is anatase a better photocatalyst than rutile?—Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci Rep*, 2014. **4**: p.

4043.

[39] Landmann, M., E. Rauls, and W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 . *J Phys Condens Matter*, 2012. **24**(19): p. 195503.

[40] Yan, W., et al., Highly Transparent Poly(vinyl alcohol) (PVA)/ TiO_2 Nanocomposite Films with Remarkable Photocatalytic Performance and Recyclability. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018. **18**(8): p. 5660–5667.

[41] Costa, R.G.F., C. Ribeiro, and L.H.C. Mattoso, Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/ TiO_2 Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010. **10**(8): p. 5144–5152.

[42] Linh, N.T.B., K.-H. Lee, and B.-T. Lee, Fabrication of photocatalytic PVA- TiO_2 nano-fibrous hybrid membrane using the electro-spinning method. *Journal of Materials Science*, 2011. **46**(17): p. 5615–5620.

[43] Chen, Y., et al., Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. **142**(1): p. 85–89.

[44] 이경, 이., 자외선 차단 소재 개발을 위한 전기방사 TiO_2 복합나노섬유의 제조 및 특성. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 2010. **34**(11): p. 1767–1778.

[45] Wong, K.K.H., M. Zinke-Allmang, and W. Wan, Effect of annealing on aqueous stability and elastic modulus of electrospun

poly(vinyl alcohol) fibers. *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(9): p. 2456–2465.

[46] Peppas, N.A. and E.W. Merrill, Poly (vinyl alcohol) hydrogels: Reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1976. **14**(2): p. 441–457.

[47] Enayati, M.S., et al., Crystallinity study of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers: effect of electrospinning, filler incorporation, and heat treatment. *Iranian Polymer Journal*, 2016. **25**(7): p. 647–659.

[48] Navarro-Pardo, F., et al., Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6, 6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon. *Materials*, 2013. **6**(8): p. 3494–3513.

[49] Hossain, U.H., T. Seidl, and W. Ensinger, Combined in situ infrared and mass spectrometric analysis of high-energy heavy ion induced degradation of polyvinyl polymers. *Polym. Chem.*, 2014. **5**(3): p. 1001–1012.

[50] B.J. Holland, J.N.H., The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 2002. **42**: p. 6775–6783.

[51] 유효석, 박., 전기방사 조건에 따른 나노섬유상의 구조 및 응용. *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, 2018. **29**(1): p. 71–80.

Preparation and characteristics of high efficient nanofiber filters based on poly (vinyl alcohol) applying photocatalytic properties of titanium dioxide

Jihyun Yeo

Department of Biosystems & Biomaterials Science
and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

In this study, nanofiber filters capable of photocatalytic degradation were fabricated by electrospinning with polyvinyl alcohol and titanium dioxide. Polyvinyl alcohol, which is a water-soluble polymer, was selected as the main component of the filter because it can easily be fabricated to nanofiber by electrospinning. In addition, nanopowder of titanium dioxide anatase type, having the highest photocatalytic activity among photocatalysts was applied to nanofiber filters. Before the addition of the titanium dioxide, the fabrication conditions of the filter were first determined by electrospinning with polyvinyl alcohol only. Polyvinyl alcohol was heat-treated to overcome the disadvantage of being dissolved in water even after fabrication with nanofibers, and insolubility of PVA nanofiber was confirmed by immersion in water, and structural changes were confirmed through XRD and FT-IR. A polyvinyl alcohol / titanium dioxide filter was fabricated, and a high-

performance filter with filtration efficiency of 99.76% and pressure drop of 110.05 mmH₂O was fabricated. The filtration efficiency of the filter fabricated with only with polyvinyl alcohol was 81.59% and pressure drop of the filter was 144.25 mmH₂O. It was confirmed that the addition of titanium dioxide can improve the filter performance by reducing the average fiber diameter. UV-A was irradiated to the filters for 3 days, 6 days, and 9 days to confirm photocatalytic decomposition behavior. The filter without titanium dioxide was found to have no mass loss after 9 days of UV irradiation and it was confirmed that the filter with titanium dioxide was decomposed up to $72.11 \pm 4.44\%$. The decomposition of the filter was confirmed by the FT-IR analysis and the collapse of the fiber shape of the filter was confirmed through FE-SEM. The results of high performance filter efficiency and excellent photocatalytic degradation activity have confirmed that it is possible to use as a filter that can be decomposed by UV irradiation when disposal after using the filter.

Keywords : Polyvinyl alcohol, Titanium dioxide, Electrospinning, Nanofiber filter, Photocatalysis

Student Number : 2017-28060